МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет»

В.И. ФЕДОРЧЕНКО, Н.В. ЗАБОЛОТНАЯ Н.И. ВЕРБИЦКАЯ, Н.А. ГОНЧАРЕНКО

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Часть 2 РАСТВОРЫ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Рекомендовано Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по техническим специальностям

УДК 54(075.8) ББК 24.1 я73 О 27

Рецензент кандидат химических наук, доцент Г.И. Якушева

О 27 Общая химия: учебное пособие/ В.И.Федорченко, Н.В. Заболотная, Н.И. Вербицкая, Н.А. Гончаренко - - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009.- 101 с.

ISBN

В пособии изложен теоретический материал по основным разделам общей химии, предложен большой перечень вопросов и упражнений, способствующих усвоению и закреплению материала по данным разделам. В каждом разделе также представлены лабораторные практикумы.

Учебное пособие написано в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО — Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введены в действие с 27.03.2000 г. Госвузом России) и предназначено для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений.

 $O^{\frac{1701000000}{1}}$

ББК 24.1 яя7

ISBN

© Федорченко В.И., Заболотная Н.В., Вербицкая Н.И., Гончаренко Н.А., 2009

© ГОУ ОГУ, 2009

Содержание

Введение	5
1 Растворы	
1.1 Общие свойства растворов	
1.1.1 Способы выражения концентрации растворов	
1.1.2 Общие свойства растворов	
1.1.3 Вопросы для самоконтроля	
1.1.4 Контрольные задания	
1.1.5 Лабораторная работа. Приготовление раствора заданной концентрации	
1.2 Электролиты. Электролитическая диссоциация	
1.2.1 Теория электролитической диссоциации	
1.2.2 Диссоциация оснований, кислот и солей	
1.2.3 Ионные реакции	
1.2.4 Вопросы для самоконтроля	
1.2.5 Контрольные задания	
1.2.6 Лабораторная работа. Свойства растворов электролитов	
1.3 Комплексные соединения	30
1.3.1 Характеристика комплексных соединений	30
1.3.2 Вопросы для самоконтроля	32
1.3.3 Контрольные задания	32
1.3.4 Лабораторная работа. Комплексные соединения	34
1.4 Гидролиз солей	35
1.4.1 Типы гидролиза солей	35
1.4.2 Контрольные задания	38
1.4.3 Лабораторная работа. Гидролиз солей	40
1.5 Жесткость. Способы устранения жесткости	
1.5.1 Основные понятия и определения	41
1.5.2 Вопросы для самоконтроля	45
1.5.3 Контрольные задания	
1.5.4 Лабораторная работа. Определение жесткости воды	
2 Окислительно-восстановительные процессы	
2.1 Основные понятия и определения	
2.2 Вопросы для самоконтроля	
2.3 Контрольные задания	
2.4 Лабораторная работа. Окислительно-восстановительные реакции	
3 Характеристика металлов	
3.1 Общие свойства металлов	
3.2 Вопросы для самоконтроля	
3.3 Контрольные задания	
3.4 Лабораторная работа. Химические свойства металлов	
1	

4 Основы электрохимии	71
4.1 Основные понятия и определения	71
4.2 Гальванический элемент	72
4.2.1 Контрольные задания	75
4.3 Электролиз и законы электролиза	77
4.3.1 Общие условия протекания электролиза	77
4.3.2 Электролиз расплавов	78
4.3.3 Электролиз растворов	78
4.3.4 Законы электролиза	
4.3.5 Контрольные задания	82
4.3.6 Лабораторная работа. Гальванический элемент. Электролиз	88
4.4 Электрохимическая коррозия металлов	90
4.4.1 Характеристика коррозионных процессов	. 90
4.4.2 Вопросы для самоконтроля	91
4.4.3 Контрольные задания	. 92
4.4.4 Лабораторная работа. Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии	
Список использованных источников	96
Приложение А. Справочные данные	97

Введение

Инженер любой специальности должен обладать достаточными знаниями в области химии. Изучение курса химии способствует развитию логического химического мышления, позволяет получить современное научное представление о механизме превращения химических соединений. Необходимо прочно усвоить основные законы химии.

Данное пособие представляет собой сборник заданий для самостоятельной работы студентов, изучающих дисциплину «Химия». В нем предлагается большой перечень вопросов и упражнений, которые должны способствовать усвоению и закреплению материала по различным разделам программы.

Пособие написано в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта и программами курса «Химия». Последовательность изложения материала соответствует последовательности его изложения в лекционном курсе. Содержит вопросы и задания для самостоятельной работы студентов.

1 Растворы

1.1 Общие свойства растворов

Растворы - системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов, равномерно распределенных друг в друге.

Растворение - самопроизвольный физико-химический процесс, при этом наблюдаются признаки химической реакции (тепловой эффект, изменение окраски).

В рамках физической теории предполагается, что частицы растворенного вещества равномерно распределены в среде растворителя, совершенно не взаимодействуя с ним. Эта теория, предложенная Вант-Гоффом (1885 г.) и Аррениусом (1883 г.), применима только к идеальным растворам, в которых частицы растворенного вещества и растворителя не взаимодействуют между собой. Практически к идеальным приближаются газовые растворы и, в некоторых случаях, очень разбавленные жидкие растворы. Физическая теория фактически приравнивает растворы к механическим смесям веществ.

Однако опыт показывает, что растворы нельзя рассматривать просто как механические смеси. Например, при растворении всегда поглощается или выделяется энергия (теплота растворения), а также происходит изменение объема системы. Сильное разогревание раствора наблюдается при растворении в воде гидроксидов калия, натрия, серной кислоты, при смешивании с водой этилового спирта. Эти процессы — экзотермические ($\Delta H < 0$), т.е. сопровождаются выделением тепла. Растворение в воде нитратов калия или аммония сопровождается понижением температуры раствора — в подобных случаях процесс растворения эндотермический ($\Delta H > 0$).

Объяснить эти явления позволила предложенная в 1887 г. Д.И. Менделеевым **химическая теория растворов**.

Любой раствор содержит, по крайней мере, два компонента – растворитель и растворенное вещество.

Растворенное вещество, в зависимости от своей природы, а также природы растворителя, может неограниченно или, чаще всего, ограниченно растворяться в растворителе.

Максимальное количество растворенного вещества, способного при данной температуре раствориться в 100 граммах растворителя, называется коэффициентом растворимости (ли растворимостью) вещества.

Уже указывалось, что процесс растворимости представляет собой не просто процесс механического перемешивания, это сложное физико-химическое взаимодействие. Поэтому, процесс растворения можно представить в виде обратимого процесса:

Вещество + Растворитель \leftrightarrow Насыщенный раствор $\pm \Delta H$.

Можно выделить следующие основные моменты процесса растворения и выводы из них.

- 1 Объем получаемого раствора практически всегда меньше суммы объемов растворителя и растворенного вещества, поэтому:
 - а) плотность раствора всегда больше плотности чистого растворителя;
- б) в соответствии с принципом Ле-Шателье, повышение давления увеличивает растворимость вещества, особенно газов.
- 2 При растворении веществ в растворителях часто наблюдается тепловой эффект (нагревание или охлаждение получаемого раствора), поэтому, в соответствии с принципом Ле-Шателье изменение температуры системы должно изменять растворимость вещества. Действительно, если положительный растворение вещества вызывает тепловой (выделение тепла), то дополнительное повышение температуры в данной системе уменьшает растворимость вещества. К таким веществам относятся все газы, кислоты и основания, растворимость которых увеличивается при понижение температуры. Если вещество растворяется с отрицательным тепловым эффектом (поглощение тепла и охлаждение раствора), то дополнительное повышение температуры в системе увеличивает его растворимость. К таким веществам относится большинство растворимость которых при нагревании растворов увеличивается.

1.1.1 Способы выражения концентрации растворов

Важнейшей характеристикой любого раствора является концентрация.

Содержание вещества в растворе, отнесенное к массе или объему растворителя или раствора, называют концентрацией раствора.

Существует несколько различных способов выражения концентрации растворов, наиболее употребляемыми являются следующие.

Массовая доля (процентная концентрация) — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора.

Массовую долю обычно выражают в долях от единицы:

$$\omega = m_{\text{\tiny B-Ba}} / m_{\text{\tiny p-pa}}$$

или в процентах:

$$\omega = m_{\text{B-Ba}} / m_{\text{p-pa}} * 100 \%,$$

m_{в-ва} — масса растворенного вещества;

тр-ра – общая масса раствора.

Процентная концентрация выражается числом граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 г раствора. Например, 20 %-ный раствор соли — это раствор, в 100 г которого содержится 20 г соли и 80 г воды.

Пример 1— Определите массовую долю (в процентах) КОН в растворе, если

КОН массой 40 г растворен в воде массой 160 г.

Решение. Общая масса раствора КОН равна:

$$m_{p-pa} = m (KOH) + m(H_2O)$$

Подставляя известные величины в формулу, получаем

$$\omega$$
 (KOH) = m (KOH)/m_{p-pa} * 100 % = 40 Γ /200 Γ * 100 % = 20 %.

Пример 2— Определите массовую долю (в процентах) хлорида натрия, полученного при смешении двух растворов хлорида натрия: массой 120 г с массовой долей NaCl-40% и массой 200 г с массовой долей NaCl-15%.

Peшение. Определяем массу хлорида натрия в 120 г с массовой долей NaCl $-40\,\%$:

$$m (NaCl) = \omega \cdot m_{p-pa} / 100 \% = 40 \% \cdot 120 \Gamma / 100 \% = 48 \Gamma$$

Определяем массу хлорида натрия в 200 г с массовой долей NaCl – 15 %:

$$m (NaCl) = \omega \cdot m_{p-pa} / 100 \% = 15 \% \cdot 200 \Gamma / 100 \% = 30 \Gamma$$

Общая масса раствора составляет: $m_{p-pa}=120~\Gamma+200~\Gamma=320~\Gamma$. Общая масса растворенного вещества : m (NaCl) = $48~\Gamma+30~\Gamma=78~\Gamma$. Следовательно, массовая доля (в процентах) хлорида натрия в растворе

$$\omega$$
 (NaCl) = $78 \Gamma \cdot 100 \% / 320 \Gamma = 24, \%$

Часто для решения задач на смешение различных растворов используют «правило смешения» или «правило креста».

Если имеется два раствора с концентрацией «а» и «b», а требуется приготовить раствор с концентрацией «с», то составляется следующая схема:

а с (c-b) — число массовых долей раствора с концентрацией «а», которое необходимо взять для получения раствора с концентрацией «с» (a-c) — число массовых долей раствора с концентрацией «b», которое необходимо взять для получения раствора с концентрацией «с».

Причем, при составлении схемы необходимо соблюдать условие: a > c > b.

Пример 3— В каком соотношении надо взять растворы с концентрацией 67 % и 2 %, чтобы получить 37 % раствор?

Решение: Составляем схему, соответствующую «правилу креста».

$$67$$
 $37 - 2 = 35$ м. д. 2 $67 - 37 = 30$ м. д.

Следовательно, чтобы получить 37 %-ный раствор, надо смешать 35 м.д. 67 %-ного раствора и 30 м.д. 2 %-ного раствора.

Пример 4 — Сколько воды надо влить в 100 мл 40 %-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,247 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 15 %-ный раствор кислоты? Решение.

$$40$$
 $15 - 0 = 15$ частей 0 $40 - 15 = 25$ частей

Определяем массу 100 мл исходной кислоты: $m = V \cdot \rho = 100 \cdot 1,247 = 124,7 \ \Gamma$. Составляем пропорцию:

15 частей соответствуют — 124,7 г 40 %-ного раствора азотной кислоты,

25 частей соответствуют -x г воды.

Откуда: $x = 25 \cdot 124,7/15 = 207,8$ г воды.

Таким образом, 207,8 г воды необходимо добавить к 100 мл 40 %-ного раствора азотной кислоты с $\rho = 1,247 \text{ г/см}^3$, чтобы получить 15 %-ный раствор кислоты.

Молярная концентрация — показывает число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Молярная концентрация рассчитывается по формуле

$$C = m/(M \cdot V)$$
,

где C – молярная концентрация , моль/л;

m — масса растворенного вещества, Γ ;

М – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V – объем раствора, л.

Для обозначения молярной концентрации используют символ «М».

Например, если 1 л раствора содержит 1 моль растворенного вещества, то раствор называют одномолярным и обозначают 1 M, если 2 моль — двумолярным (обозначают 2 M), 0,1 моль — децимолярным (0,1 M) и т. д. Так, одномолярный раствор H_2SO_4 — это такой раствор, в 1 л которого содержится 1 моль H_2SO_4 т.е. 98 г.

Пример 5 — Сколько граммов NaOH содержится в 0,1 M растворе объемом 500 мл?

Peшение. Используем выражение для расчета молярной концентрации $C = m(\mbox{NaOH})/(\mbox{M} \mbox{ (NaOH}) \cdot \mbox{V})$, отсюда

$$m$$
 (NaOH) = C(NaOH) /(M(NaOH) ·V) = 0,1 · 40 · 0,5 = 2 Γ.

Молярная концентрация эквивалента вещества (иначе нормальная или эквивалентная концентрация) C[(1/z)X] показывает число эквивалентов

вещества в 1 л раствора:

$$C[(1/z)X] = m(X) / (M(X) \cdot f_{SKB}(X) \cdot V),$$

где C[(1/z)X] – молярная концентрация эквивалента вещества, моль/л;

m(X) – масса растворенного вещества, г;

М(X) – молярная масса растворенноговещества, г/моль;

 $f_{KB}(X)$ — фактор эквивалентности,

V – объем раствора, л.

Для обозначения молярной концентрации эквивалента — нормальной концентрации — используют обычно символ «н».

Например, если 1 л раствора содержит 1 моль эквивалента растворенного вещества, то раствор называют однонормальным и обозначают 1 н, если 2 моль эквивалента — двунормальным и обозначают 2 н, 0,1 моль — децинормальным (0,1 н) и т. д.

Пример 6 — Определите молярную концентрацию эквивалента фосфорной кислоты, если в 0,3 л раствора содержится 12 г H_3PO_4 .

Решение.

$$C(1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4) = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / (M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \text{f}_{3KB}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot \text{V})$$

 $C(1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4) = 12 \text{ г/} 98 \text{ г/моль} \cdot 1/3 \cdot 0,3 \text{ л} = 1,22 \text{ моль/л}$ или 1,22 н раствор H_3PO_4 Пример 7— Определите молярную концентрацию и молярную концентра-

цию эквивалента вещества 16 %-ного раствора NaOH (ρ = 1,18 г/см³).

Решение.

1 Определим массу 1 л (1000 см 3) 16 %-ного раствора NaOH плотность которого равна 1,18 г/см 3 .

$$Mm = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,18 = 1180 \,\Gamma$$

2 Определим массу чистого NaOH в растворе. Для этого составим и решим пропорцию

Откуда
$$X = 1180 \cdot 16/100 = 188,8$$

3 Определим молярную концентрацию раствора

$$C = m/(M \cdot V) = 188,8 \ \Gamma/(40 \ \Gamma/\text{моль} \cdot 1 \ \pi) = 4,72 \ \text{моль}/\pi$$

4 Определим молярную концентрацию эквивалента вещества в растворе

$$C[(1/z)X] = m(X)/(M(X)\cdot f_{\text{жв}}(X)\cdot V) = 188,8 \ г/(40\ г/\text{моль}\cdot 1\cdot 1\ \pi) = 4,72\ \text{моль}/\pi$$

Пример 8— Чему равна процентная концентрация 2 н раствора КОН ($\rho = 1.08 \, \text{г/cm}^3$)?

Решение. Молярная масса эквивалента вещества КОН численно равна молярной массе, т.е. 56,1 г/моль. В 2 н растворе содержится $56,1\cdot 2=112,2$ г КОН. Тогда масса равна

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,08 = 1080 \, \Gamma$$

Составляем пропорцию:

в 1080 г раствора — 112,2 г КОН в 100 г раствора —
$$x$$
 г КОН Откуда $x = 112,2 \cdot 100 / 1080 = 10,4 \%$

1.1.2 Общие свойства растворов

Все растворы обладают следующим общим свойством: температура кипения раствора всегда выше, а температура замерзания всегда ниже, чем температура кипения и замерзания чистого растворителя.

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя $\Delta t_{\kappa u n}$ вычисляется по формуле

$$\Delta t_{\text{KHII}} = E*1000* \text{ m /(M*q)},$$
 (1)

где E - эбуллиоскопическая константа растворителя (для воды <math>E = 0.52);

т – масса растворенного вещества, г;

М – мольная масса этого вещества;

q – масса чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_{\text{зам}}$ определяется по аналогичному выражению

$$\Delta t_{3aM} = K*1000* m / (M*q),$$
 (2)

Где K – криоскопическая константа растворителя (для воды K = 1,86).

Необходимо отметить, что выражения (1) и (2) справедливы для разбавленных растворов. При концентрациях растворенного вещества более 5 % в данные выражения необходимо вводить дополнительные коэффициенты.

1.1.3 Вопросы для самоконтроля

- 1 Что называется раствором?
- 2 Какой процесс называется растворением?
- 3 Что называется концентрацией раствора?
- 4 Какие существуют способы выражения концентрации растворов?
- 5 Что такое молярность и нормальность раствора, как обозначается и в каких единицах измеряется?
- 6 Что показывает процентная концентрация?

1.1.4 Контрольные задания

№ 1

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 200 г 10 %-ного раствора и 300 г воды?
- 2 Сколько граммов 2 %-ного раствора соли необходимо добавить к 200 граммам 15 %-ного раствора, чтобы получить 10 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 120 г 6%-ного раствора NH_4OH ($\rho = 0.97$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 20 %-ного раствора $Al(NO_3)_3$ ($\rho = 1,18$ г/см³) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 M раствора?

№ 2

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 200 г 10 %-ного раствора и 300 г 40 %-ного раствора?
- 2 Сколько граммов 3 %-ного раствора соли необходимо добавить к 100 граммам 25 %-ного раствора, чтобы получить 15 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 530 г 18 %-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 20 %-ного раствора $Ca(NO_3)_2$ ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 M раствора?

№ 3

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе, если из 800 г 10 %-ного раствора выпарить 300 г воды?
- 2 Сколько граммов 5 %-ного раствора соли необходимо добавить к 300 граммам 55 %-ного раствора, чтобы получить 25 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 450 г 15 %-ного раствора HCl ($\rho = 1,075 \text{ г/см}^3$). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 20 %-ного раствора $Ca(NO_3)_2$ ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 н раствора?

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 500 г 4 %-ного раствора и 100 г чистого вещества?
- 2 Сколько граммов 2 %-ного раствора соли необходимо добавить к 200 граммам 35 %-ного раствора, чтобы получить 10 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 750 г 3 %-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,02$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 10 %-ного раствора $AlCl_3$ ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 н раствора?

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 400 г воды и 100 г чистого вещества?
- 2 Сколько граммов 2 %-ного раствора соли необходимо добавить к 100 граммам 25 %-ного раствора, чтобы получить 15 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 200 г 12 %-ного раствора CH_3COOH ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 10 %-ного раствора $AlCl_3$ ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 M раствора?

Nº 6

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 300 г 10 %-ного раствора и 200 г воды?
- 2 Сколько граммов 3 %-ного раствора соли необходимо добавить к 150 граммам 20 %-ного раствора, чтобы получить 10 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 300 г 10 %-ного раствора $HClO_4$ ($\rho = 1,06$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 15 %-ного раствора $FeCl_2$ ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,5 M раствора?

№ 7

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 800 г 10 %-ного раствора и 200 г 40 %-ного раствора?
- 2 Сколько граммов 2 %-ного раствора соли необходимо добавить к 150 граммам 30 %-ного раствора, чтобы получить 15 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 200 г 15 %-ного раствора КОН ($\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 15 %-ного раствора $FeCl_2$ ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,5 н раствора?

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе, если из 700 г 20 %-ного раствора выпарить 200 г воды?
- 2 Сколько граммов 2 %-ного раствора соли необходимо добавить к 250 граммам 35 %-ного раствора, чтобы получить 15 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 170 г 8 %-ного раствора NaOH ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 20 %-ного раствора HCl ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,5 M раствора?

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 400 г 10 %-ного раствора и 100 г чистого вещества?
- 2 Сколько граммов 3 %-ного раствора соли необходимо добавить к 300 граммам 35 %-ного раствора, чтобы получить 25 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 125 г 5 %-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,04$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 10 %-ного раствора $Mg(NO_3)_2$ ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 M раствора?

№ 10

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 600 г воды и 280 г вещества?
- 2 Сколько граммов 5 %-ного раствора соли необходимо добавить к 100 граммам 25 %-ного раствора, чтобы получить 10 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 200 г 8 %-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,04$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 10 %-ного раствора $Mg(NO_3)_2$ ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 н раствора?

№ 11

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 250 г 15 %-ного раствора и 100 г воды?
- 2 Сколько граммов 2 %-ного раствора соли необходимо добавить к 300 граммам 25 %-ного раствора, чтобы получить 10 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 180 г 15 %-ного раствора NH_4OH ($\rho = 0.97$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 10 %-ного раствора NaOH ($\rho = 1.08 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,5 M раствора?

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 250 г 10 %-ного раствора и 400 г 45 %-ного раствора?
- 2 Сколько граммов 5 %-ного раствора соли необходимо добавить к 200 граммам 25 %-ного раствора, чтобы получить 15 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 330 г 15 %-ного раствора H_2SO_3 ($\rho = 1,11$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 10 %-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 M раствора?

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе, если из 850 г 15 %-ного раствора выпарить 330 г воды?
- 2 Сколько граммов 2 %-ного раствора соли необходимо добавить к 300 граммам 25 %-ного раствора, чтобы получить 15 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 400 г 5 %-ного раствора Na_2S ($\rho = 1,04$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 10 %-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,1 н раствора?

№ 14

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 600 г 15 %-ного раствора и 100 г чистого вещества?
- 2 Сколько граммов 2 %-ного раствора соли необходимо добавить к 100 граммам 25 %-ного раствора, чтобы получить 10 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 150 г 5 %-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1.01$ г/см³). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 15 %-ного раствора $ZnCl_2$ ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,5 н раствора?

№ 15

- 1 Чему равна процентная концентрация растворенного вещества в растворе при смешении 300 г воды и 50 г чистого вещества?
- 2 Сколько граммов 5 %-ного раствора соли необходимо добавить к 300 граммам 35 %-ного раствора, чтобы получить 15 %-ный раствор соли?
- 3 Имеется 200 г 25 %-ного раствора СН₃СООН ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$). Рассчитать молярную и нормальную концентрацию раствора.
- 4 Какой объем 15 %-ного раствора $ZnCl_2$ ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2,0 л 0,5 M раствора?

1.1.5 Лабораторная работа. Приготовление раствора заданной концентрации

Цель работы: ознакомиться с основными способами выражения концентрации растворов, научиться рассчитывать и готовить растворы заданной концентрации.

Задание: Приготовить 0,1 н раствор серной кислоты объемом 200 мл из 28 % раствора серной кислоты $\rho = 1,20 \text{ г/см}^3$. Установить молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора серной кислоты по раствору гидроксида натрия известной концентрации

Вычисление.

1 Рассчитаем массу серной кислоты, необходимую для приготовления

раствора, для чего используем формулу расчета молярной концентрации эквивалента

$$C(1/z X) = m(X) / M(X) \cdot f_{_{3KB}}(X) \cdot V$$
, откуда найдем массу $m(H_2SO_4) = C(1/2H_2SO_4) \cdot M(1/2H_2SO_4) \cdot V(p-pa) =$

$$= 0.1$$
 моль/л·49 г/моль·0.2 л $= 0.98$ г

2 Рассчитаем массу 28 %-ного раствора серной кислоты, в которой будет содержаться 0,98 г серной кислоты, для чего используем формулу расчета процентной концентрации:

$$\omega$$
 = $m_{\text{B-Ba}}$ / $m_{\text{p-pa}}$ * 100 %, откуда найдем массу раствора $m_{\text{p-pa}}$ = $m_{\text{B-Ba}} \cdot 100$ % / ω = m (H_2SO_4) \cdot 100 % / 28 % = 0,98 \cdot 100/28 = 3,5 Γ

Так как концентрированные кислоты не взвешиваются, сделаем пересчет на объем по формуле:

$$V = m (H_2SO_4) / \rho (H_2SO_4) = 3.5 г / 1.2 г/см^3 = 2.9 мл$$

Приготовление раствора.

- 1 В мерную колбу налить 2/3 объема дистиллированной воды, поместить туда рассчитанный объем 28 %-ного раствора серной кислоты (2,9 мл) и довести объем раствора до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор кислоты из мерной колбы перелить в стакан.
- 2 Бюретку заполнить титрованным раствором едкого натра, заполнить кончик бюретки (чтобы не было пузырьков воздуха), долить раствор до нулевой отметки (смотрите по нижнему мениску).
- 3 В колбу для титрования отмерить пипеткой Мора 10 мл приготовленного раствора серной кислоты, добавить туда 2-3 капли фенолфталеина и оттитровать раствором щелочи до появления бледно-розовой окраски от одной лишней капли щелочи. Опыт повторить 3 раза. В результате получится три величины объема раствора едкого натра, пошедшего на титрование V_1 , V_2 , V_3 . Для расчета берется среднее значение:

$$V_{cp} = V_1, + V_2, + V_3 / 3$$

Концентрация полученного раствора серной кислоты вычисляется по формуле:

$$C(1/2 H_2SO_4) = V(NaOH) \cdot C(NaOH) / V(H_2SO_4)$$
 моль/л,

где V(NaOH) – объем раствора NaOH, пошедший на титрование;

С(NaOH) – концентрация NaOH;

 $V(H_2SO_4)$ – объем раствора серной кислоты, взятый для титрования.

1.2 Электролиты

1.2.1 Теория электролитической диссоциации

По способности проводить электрический ток в водных растворах вещества делятся на электролиты и неэлектролиты.

Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называются электролитами.

К электролитам относятся растворы кислот, щелочей, солей. Соли и щелочи проводят ток не только в растворенном состоянии, но и в расплавленном.

Вещества, растворы которых не проводят электрический ток, называются неэлектролитами.

К неэлектролитам относятся многие органические вещества: спирты, сахар, бензол, некоторые органические кислоты.

Электропроводность растворов электролитом связана с наличием в растворе заряженных частиц. Заряженные частицы возникают, очевидно, в результате распада нейтральных молекул электролитов при их растворении в воле.

Распад электролита на ионы при растворении его в воде называют электролитической диссоциацией.

Теория электролитической диссоциации была выдвинута шведским ученым С. Аррениусом (1887). В настоящее время диссоциация электролитов объясняется химическим взаимодействием электролитов с растворителями. Электролитическая диссоциация происходит лишь в жидкостях, молекулы которых полярны. К таким жидкостям относятся вода, жидкий аммиак, пероксид водорода и др.

При попадании молекулы ионного кристаллического электролита в воду близлежащие молекулы воды ориентируются положительным полюсом к отрицательному полюсу электролита, а отрицательным полюсом молекулы воды — к положительному полюсу электролита и притягиваются к ним. В результате связь между ионами в молекуле электролита ослабевает, и электролит распадается на ионы. При этом образуются не свободные ионы, а гидратированные, т. е. связанные с молекулами воды. Так, безводный сульфат меди белого цвета, а ионы Cu⁺² в растворе приобретают голубую окраску за счет присоединения воды, переходя при этом в ион $[Cu(H_2O)_6]^{+2}$. Ион водорода (H^+) в растворе переходит в ион гидроксония (H_3O^+) . Число молекул воды, присоединенных к данному иону металла, определяется размерами этого иона. Небольшие ионы образуют тетрагидраты, например $[Be(H_2O)_4]^{+2}$; несколько большие ионы, например Ni^{2+} , $A1^{3+}$, образуют гексагидраты $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$, $[A1(H_2O)_6]^{+3}$. Однако не всегда известно число молекул воды, связанных с данным ионом, к тому же при ионных

реакциях эти молекулы воды могут отщепляться от ионов. Поэтому в ионных уравнениях реакций вместо H_3O^+ пишут символ H^+ , а вместо $\left[Cu(H_2O)_6\right]^{+2}$ — Cu^{+2} .

Так как противоположно заряженные ионы находятся в непрерывном движении, они притягиваются друг к другу и в растворе образуются молекулы электролита. Процесс образования молекул из ионов называется **ассоциацией.** Следовательно, электролитическая диссоциация есть процесс обратимый:

$$KA \stackrel{\text{диссоциация}}{\longleftarrow} K^+ + A^-$$

Раствор электролита должен быть электронейтральным. Число положительных зарядов должно быть равно числу отрицательных. Положительно заряженные ионы называют **катионами**, отрицательно заряженные ионы — **анионами**.

Например, если бросить в воду кристаллики $CuCl_2$, то в растворе появятся положительно заряженные ионы меди Cu^{+2} и отрицательные ионы хлора $C1^-$. Опустим в раствор электроды и замкнем цепь. Положительные ионы меди начинают двигаться к отрицательно заряженному электроду, отрицательные ионы хлора — к положительному полюсу источника тока. В системе течет ток.

Таким образом, в растворе одновременно присутствуют и ионы и не растворившиеся молекулы. Их соотношение зависит от природы электролита. Количественной характеристикой силы электролита является степень электролитической диссоциации «α», которая определяется по формуле

α = число распавшихся на ионы молекул/общее число исходных молекул.

Степень диссоциации определяется в пределах $0 < \alpha \le 1$

Если $\alpha < 0,1$ – электролит слабый.

Если $\alpha \ge 0.9$ – электролит сильный.

У сильных электролитов α приближается к единице.

К сильным электролитам относятся:

- 1) кислоты HCl, H₂SO₄, HNO₃;
- 2) гидроксиды щелочных металлов: NaOH, KOH, Ca(OH)2, Ba(OH)2;
- 3) все растворимые соли.

Влияние концентрации электролита в растворе на степень электролитической диссоциации очевидно при растворении простого бинарного (диссоциирующего на два иона) электролита:

$$KA \longleftrightarrow K^{+} + A^{-}$$

$$C(1 - \alpha) \qquad \alpha \cdot C \quad \alpha \cdot C,$$

где С – исходная концентрация вещества;

α·С – концентрация катионов и анионов в растворе;

 $C(1-\alpha)$ — остаточная концентрация или концентрация нераспавшихся молекул в растворе.

Так как процесс распада является обратимым, то для данной химической реакции можно определить константу равновесия.

$$K = C_K^+ \cdot C_A^- / C_{KA} = \alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C / C(1 - \alpha) = \alpha^2 \cdot C / 1 - \alpha$$

Таким образом, для любого слабого бинарного электролита связь между константой и степенью диссоциации выражается следующей зависимостью, известной под названием закона разбавления Оствальда:

$$K = \alpha^2 \cdot C / 1 - \alpha$$

Для слабых электролитов $\alpha < 0,1$, то при приближенных вычислениях можно принять, что выражение в знаменателе $(1-\alpha) \approx 1$, тогда последняя формула упрощается:

$$K = \alpha^2 \cdot C$$
, отсюда $\alpha = \sqrt{K/C}$

Следовательно, при разбавлении раствора электролита (т.е. при уменьшении концентрации электролита С) увеличивается степень электролитической диссоциации.

 \widehat{I} ример I − Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5,0\cdot10^{-4}$. Найти степень диссоциации HNO₂ в 0,2 M растворе.

Решение. Поскольку азотистая кислота является слабым электролитом, то для расчета воспользуемся формулой:

$$\alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{5.0 \cdot 10^{-4}/0.2} = 5.0 \cdot 10^{-2}$$

Пример 2 – Степень диссоциации муравьиной кислоты НСООН в 0,2 н растворе равна 0,03. Определить константу диссоциации кислоты.

Решение. Для решения воспользуемся формулой $K = \alpha^2 \cdot C$

$$K = (3.10^{-2})^2 \cdot 0.2 = 1.8 \cdot 10^{-4}$$

Пример 3— Сравнивая константы диссоциации определите, какая из кислот более сильная: 1) HClO ($K = 5.0 \cdot 10^{-3}$); 2) H₃BO₃ ($K = 5.8 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Константа диссоциации (К) характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем больше К, тем больше концентрация ионов при равновесии, т.е. тем сильнее диссоциирует данный электролит. На основании вышеизложенного следует, что хлорноватистая кислота более сильная чем, борная.

1.2.2 Диссоциация оснований, кислот и солей

Сильные электролиты диссоциируют нацело (в одну ступень), слабые — ступенчато.

На основании теории электролитической диссоциации Аррениус дал новые определения основаниям, кислотам, солям.

Основания — электролиты, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов ОН

$$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$$

Если основание содержит в молекуле несколько групп ОН-, то может происходить ступенчатая диссоциация:

$$Ba(OH)_2 \leftrightarrow Ba(OH)^+ + OH^-$$
 (I ступень),

$$Ba(OH)^+ \leftrightarrow Ba^{2+} + OH^-$$
 (II ступень).

Сначала отщепляется один гидроксид-ион, а последующие ионы ОН — в сильно разбавленных растворах. Уравнение полной диссоциации имеет следующий вид:

$$Ba(OH)_2 \leftrightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
.

Кислоты — электролиты, диссоциирующие с образованием катионов водорода H^+

$$HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$$
.

Многоосновные слабые кислоты диссоциируют ступенчато

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$$
 (I ступень),

$$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$$
 (II ступень),

$$HPO_4^- \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$$
 (III ступень).

Различают следующие виды солей: средние, кислые, основные, двойные, смешанные, комплексные.

Средние соли, растворимые в воде, являются сильными электролитами, диссоциирующими с образованием положительных ионов металла и отрицательных ионов кислотного остатка:

$$Ca(NO_3)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-,$$

 $Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}.$

Кислые соли — электролиты, содержащие в анионе водород, способный отщепляться в виде иона H^+ . Кислые соли рассматривают как продукт, получающийся из многоосновных кислот, в которых не все атомы водорода замещены на металл. Диссоциация кислых солей происходит по ступеням, например:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \leftrightarrow Ca^{+2} + 2H_2PO_4^{-1}$$
 (І ступень), $H_2PO_4^{-1} \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{-2}$ (ІІ ступень), $HPO_4^{-2} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{-3}$ (ІІІ ступень).

Однако степень электролитической диссоциации уже во второй ступени очень мала, поэтому раствор кислой соли содержит лишь незначительное число ионов водорода.

Основные соли — электролиты, содержащие в катионе одну или несколько гидроксильных групп ОН, способных переходить в состояние ионов ОН (отщепляться). Основные соли характерны для многовалентных металлов. Основные соли диссоциируют с образованием основных и кислотных остатков:

$$FeOHC1_2 \leftrightarrow FeOH^{+2} + 2C1^{-1}$$

1.2.3 Ионные реакции

При взаимодействии электролитов соединяются только противоположно заряженные ионы. Если при этом образуется новое вещество в виде осадка, газа, слабого электролита или комплексного иона, то такие реакции можно считать необратимыми, т. е. практически идущими «до конца». Такие реакции называют ионными и записывать их следует ионно- молекулярными уравнениями.

В ионных уравнениях осадок, газ и малодиссоциирующие соединения всегда записывают в молекулярной форме. Рассмотрим реакцию образования хлорида серебра из хлорида натрия и нитрата серебра (молекулярное уравнение):

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$$
 сильный осадок сильный

Оба реагирующих вещества в водном растворе находятся в виде ионов

$$Na^{+} + Cl^{-} + Ag^{+} + NO_{3}^{-}$$

Образование осадка сводится к взаимодействию ионов Ag^+ и $C1^-$, так как образуется малодиссоциирующее соединение (краткое ионное уравнение показывает только взаимодействующие ионы):

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

Полное ионное уравнение

$$Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- \rightarrow AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$$

показывает все ионы, входящие в состав реагентов.

Если при взаимодействии двух сильных электролитов получаются два сильных электролита, то реакция фактически не протекает, например

$$K_2SO_4 + CuC1_2 \longrightarrow 2KC1 + CuSO_4$$

$$2K^{+} + SO_{4}^{2-} + Cu^{2+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow 2K^{+} + 2Cl^{-} + Cu^{2+} + SO_{4}^{2-}$$

Реакции с образованием газов

$$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$$

Для простоты и удобства напишем сразу уравнение реакции в сокращенной ионной форме:

$$S^{-2} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$$

Если одно из взятых веществ является труднорастворимым в воде, то формула этого вещества записывается в молекулярной форме:

FeS + 2HC1
$$\rightarrow$$
 FeC1₂ + H₂S \uparrow
FeS + 2H⁺ \rightarrow Fe²⁺ + H₂S \uparrow
CaCO₃+ 2HC1 \rightarrow CaC1₂+ H₂O + CO₂ \uparrow
CaCO₃+ 2H⁺ \rightarrow Ca²⁺ + H₂O + CO₂

Реакции с образованием осадков

$$CuC1_2 + 2KOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2KC1$$

 $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$
 $2Na_3PO_4 + 3CaC1_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaC1$
 $2PO_4^{3-} + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow$

Реакции с образованием слабых электролитов

1.2.4 Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие вещества относятся к электролитам? Дайте определение.
- 2 Что такое степень электролитической диссоциации? Как она выражается количественно? От чего зависит?
- 3 Что называется электролитической диссоциацией? Кто автор теории электролитической диссоциации? Чем обусловлена электролитическая проводимость растворов электролитов?
- 4 Какие частицы называют: а) ионами; б) катионами; в) анионами?
- 5 Какие ионы находятся в водных растворах: а) оснований; б) кислот; в) солей?
- 6 Дайте определение основаниям, кислотам и солям с точки зрения теории электролитической диссоциации.
- 7 Чем отличаются между собой частицы, изображенные символами: а) H, H_2 ; б) S, S^2 , SO_2 ; в) $C1_2$, C1, $C1^-$; г) K, K^+ ?
- 8 Какие электролиты называют сильными и слабыми? Приведите примеры.
- 9 Какие выводы о свойствах кислот, оснований и солей можно сделать на основании теории электролитической диссоциации?
- 10 Что представляют собой гидратированные ионы?
- 11 С чем связано различие в окраске безводного сульфата меди и медного купороса?
- 12 Какие общие ионы находятся в растворах: а) сульфатов; б) нитратов; в) карбонатов; г) сульфидов? Укажите их заряды.

1.2.5 Контрольные задания

№ 1

- 1 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитов: Ba(OH)₂, NaHCO₃.
- 2 Для реакций, идущих до конца, напишите молекулярные и ионные уравнения: а) $Cu(NO_3)_2$ и KOH; б) $BaC1_2$ и Na_2SO_4 ; в) KNO_3 и Na_2SO_3 ; г) $AgNO_3$ и NaC1.
- 3 Степень диссоциации угольной кислоты по первой ступени в 0,1 н растворе равна 2,11·10⁻³. Вычислить константу диссоциации.
- 4 По константам диссоциации определите, какая из кислот более сильная: азотистая HNO_2 ($K=4\cdot10^{-4}$), угольная H_2CO_3 ($K_1=4.5\cdot10^{-7}$)
- 5 Приведите примеры трех молекулярных реакций, которые можно выразить одним ионным уравнением: $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{+3} + 3H_2O$.

№ 2

- 1 Какая из кислот H_2SO_3 или HNO_2 диссоциирует ступенчато? Напишите уравнение ступенчатой диссоциации и выражение константы диссоциации по второй ступени.
- 2 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ: а) $Pb(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow$;
 - σ) Cr(OH)₃ + KOH →.
- 3 Константа диссоциации HNO_3 равна $3 \cdot 10^{-3}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,05 M растворе.
- 4 К каждому из растворов CuSO₄, NaNO₃ прибавили раствор КОН. В каком случае реакция идет до конца? Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции.
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $Ba^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow BaSO_4$; $Pb^{+2} + S^{-2} \rightarrow PbS$.

- 1 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитов: H_2SeO_4 , $MgOHNO_3$.
- 2 Для реакций, идущих до конца, напишите молекулярные и ионные уравнения: а) NH_4NO_3 и $MgSO_4$; б) $CrC1_3$ и HNO_3 ; в) $Zn(NO_3)_2$ и Na OH.
- 3 Степень диссоциации угольной кислоты по первой ступени в 0,2 н растворе равна 2,11·10⁻³. Вычислить константу диссоциации.
- 4 По константам диссоциации определите, какая из кислот более

- сильная: плавиковая HF (K = $6,6\cdot10^{-4}$), бромноватистая HBrO₃ (K₁ = $2,1\cdot10^{-9}$)
- 5 Приведите примеры трех молекулярных реакций, которые можно выразить одним ионным уравнением: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$.

- 1 Какое из оснований Be(OH)₂ или LiOH диссоциирует ступенчато? Напишите уравнение ступенчатой диссоциации и выражение константы диссоциации по первой ступени.
- 2 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ: a) CuSO₄ + KOH→;
 - β Fe(OH)₃ + H₂SO₄ →.
- 3 Константа диссоциации H_2CrO_4 равна $2 \cdot 10^{-1}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,5 M растворе.
- 4 К каждому из растворов $CaCl_2$, $FeCl_3$ прибавили раствор H_2SO_4 . В каком случае реакция идет до конца? Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции.
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $Cd^{+2} + 2OH^{-} \rightarrow Cd(OH)_2$; $NO_3^{-} + H^{+} \rightarrow HNO_3$.

№ 5

- 1 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитов: H_2SO_3 , MgOHCl.
- 2 Для реакции, идущей до конца, напишите молекулярные и ионные уравнения: а) $CuSO_4$ и H_2S ; б) $BaC1_2$ и KOH.
- 3 Степень диссоциации H_3PO_4 по первой ступени в 0,1 M растворе равна 0,17. Вычислить константу диссоциации.
- 4 По константам диссоциации определите, какая из кислот более сильная: сероводородная H_2S ($K = 5,7\cdot10^{-8}$), муравьиная HCOOH ($K_1 = 1.8\cdot10^{-4}$)
- 5 Приведите примеры трех молекулярных реакций, которые можно выразить одним ионным уравнением: $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{+3} + 3H_2O$.

Nº 6

- 1 Какая из солей CaOHCl или CH₃COONa диссоциирует ступенчато? Напишите уравнение ступенчатой диссоциации и выражение константы диссоциации по второй ступени.
- 2 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ:

- a) $ZnCl_2 + Na_2S \rightarrow$;
- δ) H₂SO₄ + KOH →.
- 3 Константа диссоциации H_2S равна $5,7\cdot10^{-8}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,05 М растворе.
- 4 К каждому из растворов ZnCl₂, KNO₃ прибавили раствор NaOH. В каком случае реакция идет до конца? Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции.
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $SiO_3^{-2} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3$; $Fe^{+2} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$.

- 1 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитов: Fe(OH)₂NO₃, KHS.
- 2 Для реакции, идущей до конца, напишите молекулярные и ионные уравнения: a) KHCO₃ и CaCl₂; б) CaCl₂ и AgNO₃; в) KNO₃ и Na₂SO₄.
- 3 Степень диссоциации азотистой кислоты в 0,1 М растворе равна 0,2. Вычислить константу диссоциации.
- 4 По константам диссоциации определите, какая из кислот более сильная: H_2SO_3 (K = 1,7·10²⁴), H_2CrO_4 (K = 1,8·10⁻¹⁰)
- 5 Приведите примеры трех молекулярных реакций, которые можно выразить одним ионным уравнением: $Fe^{+3} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{3}$.

- 1 Какая из кислот H₂CrO₄ или HNO₃ диссоциирует ступенчато? Напишите уравнение ступенчатой диссоциации и выражение константы диссоциации по первой ступени.
- 2 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ:
 - a) $Na_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow$;
 - δ) Al(OH)₃ + KOH →.
- 3 Константа диссоциации H_2S равна $6\cdot10^{-8}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,1 н растворе.
- 4 К каждому из растворов AlCl₃, Ba(OH)₂ прибавили раствор Na₂SO₄. В каком случае реакция идет до конца? Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции.
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $Ca^{+2} + CO_3^{-2} \rightarrow CaCO_3$; $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

- 1 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитов: FeOHCl, KHCO₃.
- 2 Для реакций, идущих до конца, напишите молекулярные и ионные уравнения: а) $Zn(NO_3)_2$ и KOH; б) $BaC1_2$ и Na_2CO_3 ; в) $NaNO_3$ и $MgSO_4$;
- 3 Степень диссоциации сернистой кислоты по первой ступени в 0,1 н растворе равна 0,15. Вычислить константу диссоциации.
- 4 По константам диссоциации определите, какое из оснований более сильное: NH_4OH ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$), $Be(OH)_2$ ($K_1 = 5 \cdot 10^{-11}$)
- 5 Приведите примеры трех молекулярных реакций, которые можно выразить одним ионным уравнением: $Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + 2H_2O$.

No 10

- 1 Какое из оснований Ba(OH)₂ или NH₄OH диссоциирует ступенчато? Напишите уравнение ступенчатой диссоциации и выражение константы диссоциации по первой ступени.
- 2 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ:
 - a) $Zn(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow$;
 - σ) CrCl₃ + NaOH →.
- 3 Константа диссоциации HClO равна 3·10⁻⁸. Вычислить степень ее диссоциации в 0,5 M растворе.
- 4 К каждому из растворов $FeCl_2$, H_3PO_4 прибавили раствор Na_2S . В каком случае реакция идет до конца? Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции.
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $Fe^{+3} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$; $Ni^{+2} + S^{-2} \rightarrow NiS$.

- 1 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитов: Cr(OH)₂Cl, H₃PO₄.
- 2 Для реакций, идущих до конца, напишите молекулярные и ионные уравнения: а) $Fe(NO_3)_2$ и KOH; б) KNO_3 и Na_2SO_4 ; в) AgF и NaC1.
- 3 Степень диссоциации H_2CrO_4 в 0,2 н растворе равна $3\cdot10^{-5}$. Вычислить константу диссоциации.
- 4 По константам диссоциации определите, какая из кислот более сильная: CH_3COOH ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$), $H_2C_2O_4$ ($K = 5,9 \cdot 10^{-2}$)
- 5 Приведите примеры трех молекулярных реакций, которые можно выразить одним ионным уравнением: $Mg^{+2} + CO_3^{-2} \rightarrow MgCO_3$.

- 1 Какая из кислот $H_2C_2O_4$ или HNO_3 диссоциирует ступенчато? Напишите уравнение ступенчатой диссоциации и выражение константы диссоциации по первой ступени.
- 2 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ:
 - a) $Cr(NO_3)_3 + NaOH \rightarrow$;
 - β FeCl₃ + HF →.
- 3 Константа диссоциации H_2SO_3 равна $1,7\cdot 10^{-2}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,05 М растворе.
- 4 К каждому из растворов $Cu(NO_3)_2$, $BaCl_2$ прибавили раствор Na_2S . В каком случае реакция идет до конца? Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции.
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $Sr^{+2} + CO_3^{-2} \rightarrow SrCO_3$; $3Ca^{+2} + 2PO_4^{-3} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$.

№ 13

- 1 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитов: Fe(OH)₂Cl, Na₂CO₃.
- 2 Для реакции, идущей до конца, напишите молекулярные и ионные уравнения: a) Al(NO₃)₃ и KOH; б) BaCl₂ и Na₂S;
- 3 Константа диссоциации щавелевой кислоты равна 5,6·10⁻². Вычислить степень ее диссоциации в 0,2 н растворе.
- 4 По константам диссоциации определите, какая из кислот более сильная: H_2S ($K = 5,7\cdot10^{-8}$), H_2CO_3 ($K_1 = 4,5\cdot10^{-7}$)
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$; $Cu^{+2} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$.

No 14

- 1 Какая из солей NaCl или NaHPO₄ диссоциирует ступенчато? Напишите уравнение ступенчатой диссоциации и выражение константы диссоциации по второй ступени.
- 2 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ:
 - a) $K_2CO_3 + MgCl_2 \rightarrow$;
 - б) $CrCl_3 + H_3PO_4$ →.
- 3 Константа диссоциации H_2S равна $6\cdot 10^{-8}$. Вычислить степень ее диссоциации в 0,2 н растворе.
- 4 К каждому из растворов $Cr_2(SO_4)_3$, $NH_4\ NO_3$ прибавили раствор КОН. В каком случае реакция идет до конца? Напишите

- молекулярное и ионное уравнение реакции.
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $Mg^{+2} + CO_3^{-2} \rightarrow MgCO_3$; $Pb^{+2} + 2I^- \rightarrow PbI_2$.

- 1 Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитовКНСО₃ и выражение константы диссоциации по второй ступени.
- 2 Для реакций, идущих до конца, напишите молекулярные и ионные уравнения: а) $BaC1_2$ и K_2SO_4 ; в) $Ca(NO_3)_2$ и HF; г) $Zn(NO_3)_2$ и NaC1.
- 3 Степень диссоциации сернистой кислоты по первой ступени в 0,1 н растворе равна 0,015. Вычислить константу диссоциации.
- 4 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при взаимодействии следующих веществ:
 - a) $Fe(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$;
 - δ) MnCl₂ + Na₂S →.
- 5 Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионные: $2H^+ + CO_3^{-2} \rightarrow CO_2 + H_2O$; $Pb^{+2} + CrO_4^{-2} \rightarrow PbCrO_4$.

1.2.6 Лабораторная работа. Свойства растворов электролитов

Цель работы: изучение процессов диссоциации в различных растворителях и взаимодействие ионов водных растворов электролитов.

Опыт 1 – Гидратация ионов кобальта Со⁺² (демонстрационно)

В сухую пробирку с 1-2 кристаллами хлорида кобальта прилейте $1\ {\rm cm}^3$ этилового спирта. Отметьте цвет полученного раствора. В эту же пробирку, к полученному раствору по каплям добавьте дистиллированную воду. Объясните изменение окраски.

Составьте уравнение реакции гидратации ионов кобальта.

Опыт 2 – Реакции обмена в растворах электролитов

1 Образование слабых электролитов.

В одну пробирку налейте 1 см³ раствора хлорида аммония, в другую – столько же ацетата натрия. В пробирку с раствором хлорида аммония добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия и слегка подогрейте. По запаху определите, какой газ выделяется.

Во вторую пробирку с раствором ацетата натрия добавьте соляную

кислоту.

Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций образования слабых электролитов.

2 Образование труднорастворимых веществ.

В одну пробирку налейте 1 см^3 раствора хлорида железа (III), в другую — столько же хлорида бария. В пробирку с раствором хлорида железа (III) добавьте $0,5 \text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия. В пробирку с раствором хлорида бария добавьте $0,5 \text{ см}^3$ сульфата натрия. Отметьте окраску образовавшихся осадков.

Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций образования трудно растворимых веществ.

3 Образование газообразных веществ.

В две пробирки налейте по $1~{\rm cm}^3$ раствора карбоната натрия. В одну из пробирок добавьте $0.5~{\rm cm}^3$ соляной кислоты, в другую — столько же уксусной кислоты. Отметьте скорость протекания реакций в обеих пробирках.

Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций образования газообразных веществ.

1.3 Комплексные соединения

1.3.1 Характеристика комплексных соединений

Множество неорганических химических соединений отличается весьма сложным строением. В этих соединениях помимо обычных ковалентных или ионных связей между атомами или частицами действуют ковалентные химические связи, образованные по донорно-акцепторному механизму. Такие сложные соединения называются комплексными.

Следует отметить, что резкой границы между валентными и комплексными соединениями не существует. Между типичными представителями каждой из групп имеется ряд соединений промежуточного характера. Так, при кристаллизации из раствора, содержащего две соли, может образоваться двойная соль, в состав которой входят катионы двух металлов и анион одной кислоты. Например, если в растворе содержится соли K_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$, то при кристаллизации получается двойная соль $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

При растворении в воде двойные соли диссоциируют на все ионы, из которых они образовались.

$$KAl(SO_4)_2 \leftrightarrow K^+ + Al^{+3} + 2SO_4^{-2}$$

Комплексные соединения диссоциируют с отщеплением комплексных анионов или катионов.

$$K_4[Fe(CN)_6] \leftrightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{-4}$$

Комплексный ион в незначительной степени диссоциирует в водном растворе.

$$[Fe(CN)_6]^{-4} \leftrightarrow Fe^{+2} + 6CN^{-1}$$

Константа диссоциации комплексного иона

$$K = \frac{\left[Fe^{+2}\right] \cdot \left[CN^{-}\right]^{6}}{\left[Fe(CN_{6})\right]^{-4}},$$

называется константой его нестойкости. Чем больше значение константы, тем менее устойчив комплексный ион.

Первые комплексные соединения были синтезированы в середине 19 века, однако теоретические представления о них стали развиваться после опубликования В 1893 Γ. Швейцарским химиком Вернером Большой координационной теории. вклад комплексных химию соединений внесли русские ученые Л.А. Чугаев, И.И. Черняев и их ученики.

По координационной теории Вернера в каждом комплексном соединении различают внутреннюю и внешнюю сферы. При написании химических формул комплексных соединений внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Например, в комплексном соединении $K_2[Cd(CN)_4]$ внутренняя сфера представлена ионом $[Cd(CN)_4]^{-2}$, внешняя сфера — двумя положительно заряженными ионами K^+ .

Центральный атом внутренней сферы комплексного соединения, вокруг которого группируются ионы ИЛИ молекулы, комплексообразователем. В приведенном примере это ион кадмия. Частицы, непосредственно связанные с комплексообразователем, называют лигандами (аддендами). В данном примере это ионы CN⁻ количество комплексе координационным лигандов называется числом комплексообразователя. Координационное число показывает число мест вокруг комплексообразователя, на которых могут размещаться лиганды. Чаще всего координационное число равно шести или четырем, реже двум, однако встречаются комплексные соединения, в которых координационное число – восемь и больше.

Заряд комплекса численно равен суммарному заряду внешней среды

и противоположен по закону. Например, во внешней сфере комплексного соединения $K_3[Fe(CN)_6]$ находятся три положительно заряженных иона K^+ . Следовательно, комплексный ион имеет три отрицательных заряда.

Заряд комплексообразователя равен и противоположен по закону алгебраической сумме зарядов всех остальных ионов. Поэтому в комплексном соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ заряд иона равен +3.

1.3.2 Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие химические соединения называются комплексными?
- 2 Что называют внутренней сферой комплексного соединения? Внешней сферой комплексного соединения.
 - 3 Что такое лиганды?
 - 4 Что показывает координационное число комплексообразователя?
- 5 Зная, что комплексообразователями являются Ag^+, Co^{+3} ; определите величину и знак заряда у следующих комплексных ионов: $[Ag(CN)_2]$; $[Co(NH_3)_6]$.

1.3.3 Контрольные задания

- 1 Напишите формулы комплексных соединений меди, имеющих следующий состав: $CuCl_2 \cdot 4NH_3$, $CuCN \cdot NaCN$. Чему равно координационное число комплексообразователя в этих соединениях?
- 2 Напишите формулы комплексных соединений имеющих следующий состав: $AgCl \cdot 2NH_3$, $AgCN \cdot KCN$. Укажите величину и знак заряда комплексных ионов.
- 3 Определите величину и знак заряда следующих комплексных ионов: $[Zn(NH_3)_4][Hg^+J_4]$. Чему равно координационное число комплексообразователя в этих ионах?
- 4 Из сочетания частиц Co^{+3} , NH_3 , NO_2^- и K^+ . Составьте формулы трех комплексных соединений кобальта.
- 5 Составьте выражения констант нестойкости комплексных ионов $[Cd(CN)_4]^{-2}, [Pt(NH_3)_4]^{+2}$.
- 6 Составьте выражения констант нестойкости комплексных ионов: $[Cu(CN)_4]^{-2}$; $[Ag(NO_2)_2]^+$.
- 7 Константы нестойкости ионов $[Cd(CN)_4]^{-2} \cdot 1,4 \cdot 10^{-17}$, $[Ni(CN)_4]^{-2} \cdot 3 \cdot 10^{-16}$, $[Hg(CN)_4]^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-14}$. В растворе какого комплексного

иона будет содержаться больше ионов ${\rm CN}^-$ при одинаковой молярной концентрации комплексных ионов.

- 8 Константы нестойкости ионов: $\left[\text{Cu(NH}_3)_4\right]^{+2} \cdot 4,6 \cdot 10^{-14}$, $\left[\text{Zn(NH}_3)_4\right] \cdot 2,6 \cdot 10^{-11}$, $\left[\text{Cd(NH}_3)_4\right]^{+2} \cdot 1 \cdot 10^{-7}$. Какой из этих ионов более прочный?
- 9 Напишите диссоциацию комплексного соединения в водном растворе: $[Ni(NH_3)_5Cl]SO_4$; $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Na$; $K_4[Fe(CN)_6]$.
- 10 Напишите диссоциацию комплексного соединения в водном растворе: $K_2[Pt(OH)_5Cl]$, $Na_2[PdCl_4]$; $Na[AuCl_4]$.
- 11 Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения обменных реакции, происходящих между:

a)
$$K_4[Fe(CN)_6] + CuSO_4 \rightarrow$$

6) $Na_3[Co(CN)_6] + FeSO_4 \rightarrow$

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

- 12 Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения обменных реакции, происходящих между:
 - a) $K_3[Fe(CN)_6] + AgNO_3 \rightarrow$ 6) $K_4[Fe(CN)_6] + ZnSO_4 \rightarrow$

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

- 13 Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений в водном растворе: $K[Al(OH)_4]$; $[Co(NH_3)_4Br]SO_4$.
- 14 Составьте формулы комплексных соединений: $CoSO_4 \cdot 5NH_3$; $3NaF \cdot AlF_3$; $Ba(OH)_2 \cdot Cu(OH)_2$.
- 15 Составьте формулы комплексных соединений кобальта: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$; $CoCl_3 \cdot 4NH_3$; $CoCl_3 \cdot 5NH_3$. Координационное число Co^{+3} равно шести.
- 16 Составьте формулы комплексных соединений платины: $PtCl_4 \cdot 6H_2O$; $PtCl_4 \cdot 4H_2O$; $PtCl_4 \cdot 2H_2O$.
- 17 Определите, чему равны заряд комплексного иона и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $K_2[PtCl_6]$; $K[Ag(CN)_2]$. Напишите диссоциацию этих соединений в водных растворах.
- 18 Определите, чему равны заряд комплексного иона и координационное число сурьмы в соединениях: $K[Sb(Cl)_6]$; $Na[Sb(SO_4)_2]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах.
- 19 Определите, чему равны заряд следующих комплексных ионов $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$, $[HgBr_4]$, если комплексообразователями являются Cr^{+3} , Hg^{+2} . Напишите формулы соединений, содержащие эти комплексные ионы.
- 20 Определите, чему равен заряд комплексных ионов $[Pd(NH_3)Cl_3]$; $[Ni(CN)_4]$, если комплексообразователями являются

- Pd^{+2} , Ni^{+2} . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы
- 21 Какие соединения называются двойными солями? Напишите уравнения диссоциации солей $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа, если к каждой из них прилить раствор щелочи. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций.
- 22 Напишите уравнения диссоциации солей $[Cr(NH_3)_6Cl_3]$ и $NH_4Cr(SO_4)_2$ в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щелочи. В каком случае выпадает осадок гидроксида хрома. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций.
- 23 Составьте молекулярное и ионное уравнения реакций между гидроксидом цинка и раствором аммиака, имея в виду, что образуется комплексное соединение цинка. Координационное число Zn^{+2} равно 6.
- 24 Составьте молекулярное и ионное уравнения реакций между гидроксидом меди и раствором NaOH, имея в виду, что образуется комплексное соединение цинка. Координационное число Cu^{+2} равно 4.
- 25 К какому типу солей относятся следующие соединения: $(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4$, $K_4[Ni(CN_6)]$; $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. Из каких ионов состоят эти соли? Чему равна валентность никеля.

1.3.4 Лабораторная работа. Комплексные соединения

Опыт 1 — Диссоциация двойной и комплексной соли в водном растворе

- 1 В три пробирки налейте по 0.5 мл раствора железоаммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2$. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора роданида калия (KCNS). В какой цвет окрашивается раствор? Во вторую пробирку добавьте раствор $BaCl_2$, наблюдайте образование белого осадка. В третьей пробирке докажите присутствие иона аммония, для этого добавьте NaOH и нагрейте. Выделяющийся аммиак можно обнаружить по запаху или влажной красной лакмусовой бумагой. Какие изменения произойдут с лакмусовой бумагой и почему?
- 2 В две пробирки налейте по 0,5 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$; получается желтый осадок $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Во вторую пробирку добавьте несколько капель роданида аммония (NH₄CNS). Окрашивается ли раствор в красный цвет? Назовите соли, являющиеся комплексными. Составьте молекулярные и ионные уравнения происходящих реакций.

Из опытов 1 и 2 сделайте выводы, какие ионы имеются в растворах двойных и комплексных солей. Напишите уравнения диссоциации их в водных растворах.

Опыт – Влияние концентрации раствора на комплексообразование

K 1-2 мл раствора $CoCl_2$ в пробирке добавьте насыщенный раствор KCNS, наблюдайте образование комплексной соли $K_2[Co(CNS)_4]$. В какой цвет окрашивается при этом раствор? Напишите уравнение происходящей при этом реакции. Разбавьте полученный раствор водой. Наблюдайте за изменением окраски раствора (появляется розовая окраска, характерная для ионов Co^{+2}).

Опыт 3 – Получение комплексного соединения меди

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора $CuSO_4$ и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до образования голубого осадка. Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции обмена. К полученному осадку добавьте раствор аммиака. Наблюдайте за изменением в пробирке, отметьте цвет раствора.

Опыт 4 — Образование и разрушение аммиачного комплекса серебра (I) (демонстрационно)

Налейте в пробирку 1 мл раствора $AgNO_3$ и добавьте растворNaCl до образования белого осадка AgCl. Затем в пробирку прилейте раствор NH_4OH (2H) до растворения осадка вследствие образования комплексной соли $[Ag(NH_3)_2]Cl$, затем в пробирку добавьте раствор HNO_3 (2H) до образования осадка хлорида серебра (аммиачный комплекс серебра разрушается под действием кислоты).

Уравнения реакций:

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

 $AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$
 $[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + 2NH_4NO_3$

1.4 Гидролиз солей

1.4.1 Типы гидролиза солей

При растворении большинства солей в воде происходит химическое взаимодействие ионов соли с ионами водорода или гидроксид-ионами воды, приводящее обычно к изменению рН раствора. Эта реакция получила название гидролиза солей. В результате гидролиза смещается равновесие электролитической диссоциации воды. Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой. Процесс гидролиза всегда сопровождается изменением активности ионов

 H^+ . По этой причине растворы многих средних солей имеют кислую или щелочную реакцию.

Соли образованы сильными кислотами и слабыми основаниями (NH₄Cl, FeCl₃, CrCl₃).

Катионы соли обладают значительным поляризующим действием $(Fe^{+3}, Cr^{+3}, Al^{+3})$, а анионы являются слабыми донорами электронов. В этом случае происходит гидролиз по катиону. Водные растворы таких солей имеют кислотную реакцию (pH<7).

$$NH_{4}Cl + HOH \Leftrightarrow NH_{4}OH + HCl$$
,

в ионной форме: $NH_4^+ + HOH \Leftrightarrow NH_4OH + H^+$.

Гидролиз солей, образованных слабыми многокислотными основаниями и сильными кислотами, протекает ступенчато. Например, гидролиз хлорида железа (III) протекает по первой ступени:

$$FeCl_3 + HOH \Leftrightarrow FeOHCl_2 + HCl$$
,

или в ионной форме: $Fe^{+3} + HOH \Leftrightarrow FeOH^{+2} + H^{+}$.

В результате гидролиза образуются основные соли, раствор имеет кислую реакцию. Реакции ступенчатого гидролиза при обычных условиях протекают преимущественно по первой степени только при условиях, влияющих на смещение равновесия в сторону прямой реакции. Такими условиями могут быть нагревание, изменение концентраций реагирующих веществ. При нагревании или при уменьшении концентрации ионов водорода в растворе.

Гидролиз хлорида железа (III) протекает по второй и третьей ступени. Вторая ступень гидролиза:

$$FeOHCl_2 + HOH \Leftrightarrow Fe(OH)_2Cl + HCl$$
,

или в ионной форме:

$$FeOH^{+2} + HOH \Leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$$

Третья ступень гидролиза:

$$Fe(OH)_2Cl + HOH \Leftrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow +HCl$$
,

в ионной форме:

$$Fe(OH)_2 + HOH \Leftrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow +H^+$$

Соли образованы сильными основаниями и слабыми кислотами (Na₃PO₄, Na₂S, CH₃COONa).

Анионы солей проявляют значительное поляризующее действие, являясь активными донорами электронов. При этом происходит гидролиз по аниону. Водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию (pH>7)

$$CH_3COONa + HOH \Leftrightarrow CH_3COOH + NaOH,$$

 $CH_3COO^- + HOH \Leftrightarrow CH_3COOH + OH^-.$

Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, происходит ступенчато. Например, гидролиз сульфида натрия протекает в основном по первой ступени:

$$Na_{,}S + HOH \Leftrightarrow NaHS + NaOH$$
,

или в ионной форме: $S^2 + HOH \Leftrightarrow HS^- + OH^-$.

Частично идет гидролиз по второй ступени:

$$NaHS + HOH \Leftrightarrow NaOH + H_2S$$
,

или в ионной форме: $HS^- + HOH \Leftrightarrow OH^- + H_2S$.

В результате этой реакции в растворе образуется слабодиссоциирующая кислота H_2S и накапливаются ионы OH^- . Следовательно, раствор такой соли обладает щелочными свойствами, pH его больше 7.

Соли образованы слабыми кислотами и слабыми основаниями $(CH_3COONH_4, (NH_4)_2S)$.

Катионы и анионы обладают умеренным поляризующим действием, и те и другие могут нарушать равновесие диссоциации воды. Происходит гидролиз по катиону и по аниону. Реакция среды в этом случае зависит от силы образующихся кислоты и основания; она может быть нейтральной, слабокислой и слабощелочной. Например, гидролиз CH₃COONH₄ протекает согласно уравнению:

$$CH_3COONH_4 + HOH \Leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH$$
,

или в ионной форме:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \Leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH$$
.

Так как в данном случае образуются основание и кислота, константы диссоциации которых очень близки по своей величине (для CH_3COOH $\kappa=1,75\cdot10^{-5}$, и для NH_4OH $Kд=1,8\cdot10^{-5}$), то взаимодействие ионов воды с анионами CH_3COO^- и катионами NH_4^+ происходит примерно в одинаковой степени реакция среды в этом случае нейтральная.

Соль, образованная очень слабой кислотой и очень слабым основанием почти полностью гидролизуется. Например, гидролиз соли $(NH_4)_2S$ в разбавленном растворе происходит на 99,9 %. Реакция протекает по уравнениям:

$$(NH_4)_2S + HOH \Leftrightarrow NH_4HS + NH_4OH$$
 (1-я ступень), $NH_4HS + HOH \Leftrightarrow N_2S + NH_4OH$ (2-я ступень).

Такие соли, как сернистый алюминий Al_2S_3 или сернистый хром Cr_2S_3 гидролизуются полностью, т. к. в результате гидролиза этих солей получаются труднорастворимые основания и слабодиссоциирующая кислота.

Процесс взаимодействия Al_2S_3 с водой протекает по следующему уравнению:

$$Al_2S_3 + 6HOH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow +3H_2S$$
.

Соли образованы сильными кислотами и сильными

основаниями (NaCl, KNO₃).

Поляризующее действие ионов соли на молекулы воды невелико, т. е. взаимодействия ионов соли с водой практически не происходит. Такие соли гидролизу не подвергаются. В растворах этих солей не образуется малодиссоциирующих соединений. В этом случае равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами воды не нарушается. Растворы таких солей остаются нейтральными.

Рассмотренные случаи гидролиза показывают, что для большинства солей этот процесс обратим. Состояние гидролиза можно охарактеризовать степенью гидролиза соли.

Степень гидролиза соли — это отношение числа гидролизованных молей соли к общему числу молей соли, находящихся в растворе. Степень гидролиза показывает, какая часть растворенной соли подверглась гидролизу. Например, если 100 моль соли, растворенных в воде 4 моль подверглось гидролизу, то степень гидролиза (h) равна 0,04. Выражаем в процентах: 0,04·100=4 %. Степень гидролиза увеличивается

- 1) при повышении температуры, т. к. возрастает степень диссоциации воды;
 - 2) при разбавлении раствора.

1.4.2 Контрольные задания

- 1 Какую реакцию должны дать растворы нитрата аммония, нитрата калия, ацетата аммония. Напишите уравнения реакций в сокращенном ионном виде.
- 2 Укажите, какие из солей: Na_2SO_4 , K_2S , $CuCl_2$ подвергаются гидролизу. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза.
- 3 Как будет изменяться pH при растворении в воде CrCl₃? Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза.
- 4 Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза карбоната натрия, карбоната аммония.
- 5 Как влияет на смещение равновесия гидролиза хлорида сурьмы (III) добавление кислоты, щелочи. Ответ подтвердите уравнениями реакций.
- 6 Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций гидролиза солей: сульфита калия, гидрокарбоната калия, гидрофосфата калия, сульфата цинка. Укажите реакцию среды.
- 7 Напишите уравнения реакций гидролиза солей в молекулярной и ионной форме: дигидрофосфата натрия, хлорида железа (III), сульфата меди.
- 8 Какую реакцию будут иметь водные растворы солей: NaCl, NH₄Cl, CH₃COONa, CrCl₃. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.
- 9 При сильном разбавлении водой раствора $Bi(NO_3)_3$ выделяется обильный белый осадок, представляющий собой смесь основных солей висмута (дигидроксонитрат и гидроксодинитрат висмута). Написать

уравнения реакций образования указанных солей.

- 10 Гидролиз раствора FeCl₃ при нагревании идет ступенчато и заканчивается образованием осадка Fe(OH)₃. Представить уравнениями все три ступени этого процесса.
- 11 Какие из следующих солей: $CuCl_2$, Na_2SO_4 , $NaNO_2$ подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза, соответствующих солей.
- 12 Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы следующих солей: $NaNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, K_2CO_3 . Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза.
 - 13 Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей:
- а) раствор которой имеет кислую реакцию;
- б) раствор которой имеет щелочную реакцию.
 - 14 Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза:
- а) в результате которого получается кислая соль;
- б) в результате которого получается основная соль.
- 15 Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей: $ZnSO_4$, KNO_2 , $Pb(NO_3)_2$. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей.
- 16 Какие из следующих солей: NaNO₃, FeSO₄, Na₃PO₄, KCl подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.
- 17 Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей: $Fe_2(SO_4)_3$, K_2CO_3 , $ZnCl_2$. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей.
- 18 Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей: CuSO₄, CrCl₃, CH₃COONa.
- 19 Какие из следующих солей: $BaCl_2$, K_2S , $MgSO_4$, $Co(NO_3)_2$ подвергаются гидролизу? Выразите гидролиз этих солей молекулярными и ионными уравнениями.
- 20 Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме следующих солей:

 $(NH_4)_2CO_3$, $Bi(NO_3)_3$, $NaNO_2$

21 Укажите, какую реакцию среды будут иметь растворы следующих солей, подтвердив это соответствующими уравнениями реакций гидролиза:

 K_2CO_3 , K_2SO_4 , KNO_2 .

- 22 Какие из солей: K_2CO_3 , KCl, $CuCl_2$, Na_2SiO_3 при растворении в воде вызывают основную реакцию среды. Написать уравнения реакции гидролиза.
- 23 Какие из солей: Na_2CO_3 , $FeCl_3$, Na_2SO_4 , $CuSO_4$ при растворении в воде создают кислую реакцию среды. Подтвердите ответ написанием уравнений реакции гидролиза.
- 24 Добавление каких из перечисленных ниже реагентов к раствору FeCl₃ усилит гидролиз соли:
- a) HCl, б) NaOH в) ZnCl₂ г) H₂O.

Дайте мотивированный ответ.

- 25 Добавление каких из перечисленных ниже реагентов к раствору KCN усилит гидролиз соли:
- а) кислота, б) щелочь, в) вода. Дайте мотивированный ответ.

1.4.3 Лабораторная работа. Гидролиз солей

Цель работы – изучение некоторых свойств водных растворов солей, связанных с реакцией гидролиза.

Опыт 1 — Определение pH раствора с помощью универсального индикатора

В 4 пробирки налейте по одному мл растворов солей: нитрата аммония (NH_4NO_3), сульфида натрия (Na_2S), сульфата натрия (Na_2SO_4), карбоната натрия. К содержимым пробирок добавьте по 3-4 капли универсального индикатора (каждую пробирку встряхните). Сравните окраску растворов солей с цветной шкалой и определите рН каждого из растворов.

Какие соли подвергаются гидролизу. Составьте уравнение реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме (первую ступень).

Опыт 2 – Исследование продуктов гидролиза

Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте 3-4 капли лакмуса. Содержимое пробирки встряхните. Напишите уравнение реакции гидролиза FeCl₃ по первой ступени.

В раствор $FeCl_3$ внесите щепотку порошка магния. Наблюдайте выделение пузырьков газа. Какой газ выделяется? Чему равен pH раствора?

Опыт 3 – Влияние температуры на гидролиз

В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа (III) и такое же количество раствора ацетата натрия. Содержимое пробирки нагрейте до кипение. Какие произошли изменения? Напишите уравнения реакций образования ацетата железа (III) и гидролиз данной соли в молекулярной и ионной форме.

Опыт 4 – Полный (необратимый) гидролиз

В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата алюминия и такое же

количество раствора карбоната натрия. Содержимое пробирки встряхните. Какие произошли изменения? Напишите уравнение реакции взаимодействия выше солей. Подумайте, какая названных образовавшихся солей подвергнется полному гидролизу. Напишите уравнение реакции полного гидролиза для этой соли.

Опыт 5 – Смещение равновесия гидролиза (демонстрационно)

В пробирку с раствором нитрата висмута (около 1 мл) по каплям из бюретки добавляем дистиллированную воду до появления мути.

Составьте уравнение реакции гидролиза с образованием основной соли висмута и уравнение константы равновесия. Что произойдет с равновесием, если добавить ещё несколько капель воды. Как влияет увеличение количества воды на степень гидролиза?

К образовавшемуся осадку, прибавляем несколько капель концентрированной азотной кислоты. Какие изменения происходят? Дайте мотивированный ответ.

1.5 Жесткость. Способы устранения жесткости

1.5.1 Основные понятия и определения

В виду широкой распространенности кальция и магния (Ca-3,2 вес. %; Mg-2,1 вес. %), соли этих металлов почти всегда присутствуют в природной воде.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется **жесткой водой** в противоположность **мягкой воде,** содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их.

Суммарное содержание этих солей в воде называется ее **общей жесткостью.** Она подразделяется на **карбонатную** и **некарбонатную** жесткость. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, вторая растворенными в воде солями сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния $MgSO_4$; $CaCl_2$ и $MgCl_2$.

При длительном кипячении воды, обладающей карбонатной жесткостью, в ней появляется осадок, состоящий главным образом из $CaCO_3$, и одновременно выделяется углекислый газ. Оба эти вещества появляются вследствие разложения гидрокарбонатов:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O,$$

 $Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} Mg(OH)_2 \downarrow + 2CO_2.$

В воде могут присутствовать гидрокарбонаты железа, которые также разлагаются при нагревании. Распад гидрокарбоната железа сопровождается

Fe(HCO₃)₂
$$\rightarrow$$
 FeCO₃ \downarrow + CO₂ \uparrow + H₂O,
FeCO₃ + H₂O \rightarrow Fe(OH)₂ + CO₂ \uparrow ,
4Fe(OH)₂ + O₂ + 2H₂O \rightarrow 4Fe(OH)₃ \downarrow .

Выпадение гидроксида железа (Ш) окрашивает накипь в желтый цвет. Так как карбонатную жесткость сравнительно легко удалить, ее также называют временной жесткостью. Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость остающаяся после такого кипячения, называют постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллимоль эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллимоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} .

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в различных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальна во время паводка).

Жесткость вод морей значительно выше, чем рек и озер. Так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 ммоль./л. А жесткость воды р.Урал – в среднем 5,9 ммоль/л.

По значению жесткости воду условно делят на мягкую (до 4 ммоль./л), средней жесткости (4-8 ммоль/ л), жесткую (8-12 ммоль./л) и очень жесткую (более 12 ммоль/л).

Для питья пригодна вода с общей жесткостью не выше 10 ммоль/л. Жесткость воды может быть рассчитана по формуле:

$$\mathcal{K}=\mathbf{m}\cdot 1000/\mathbf{m}_{\mathcal{K}}\cdot \mathbf{V}$$

где т - масса растворенного вещества, г;

тем - молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

V - объем воды, л.

Присутствие в воде значительного количества солей кальция или магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так, при продолжительном питании паровых котлов жесткой водой их стенки постепенно покрываются плотной коркой накипи. Такая корка уже при толщине слоя в 1 мм сильно понижает передачу теплоты стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин, как в кипятильных трубах, так и на стенках самого котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:

$$2C_{12}H_{35}COONa + CaSO_4 \rightarrow (C_{12}H_{35}COO)_2Ca\downarrow + Na_2SO_4$$

Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например при крашении.

Приведенные выше примеры указывают на необходимость удаления из воды, применяемой для технических целей, солей кальция и магния. Удаление этих солей называемое водоумягчением, входит в систему водоподготовки - обработки природной воды, используемой для питания паровых котлов и для различных технологических процессов.

В ходе водоподготовки вода освобождается от грубодисперсных и коллоидных примесей и от растворимых веществ. Взвешенные и коллоидные примеси удаляют коагуляцией их добавляемыми к воде солями (обычно $A1_2(SO_4)_3$) с последующей фильтрацией.

Временная жесткость устраняется предварительным нагреванием воды или ее кипячением. Карбонаты выпадают в осадок и отфильтровываются до поступления воды в паровой котел, в радиаторы или водяные рубашки двигателей. Устранение временной жесткости нейтрализацией гидрокарбонатов гашеной известью применяется крайне редко:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Постоянная жесткость устраняется переводом сульфатов и хлоридов кальция и магния в практически нерастворимые карбонаты или фосфаты, используя содовый и фосфатный методы:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4,$$

 $MgSO_4 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \downarrow + 3Na_2SO_4.$

Наиболее удобный метод удаления солей, образующих накипь – это ионный обмена.

Метод ионного обмена основан на свойстве некоторых твердых тел (ионитов) поглощать из раствора ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Иониты подразделяются на катиониты (сорбируют катионы) и аниониты (сорбируют анионы). Катиониты содержат подвижные катионы натрия или водорода, а аниониты – подвижные ионы гидроксила. В качестве катионитов применяют сульфоугли, алюмосиликаты, в качестве анионитов – искусственные смолы. Соответственно, процессы ионного обмена подразделяются на Н (Na) – катионирование, например:

$$Na_2[KaT] + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow Ca[KaT] + 2NaHCO_3,$$

 $H_2[KaT] + MgCl_2 \leftrightarrow Mg[KaT] + 2HCl,$

и анионирование, например:

$$[AH]OH + HCl \leftrightarrow [AH]Cl + H_2O$$

где: [Кат] или [Ан] – не участвующая в обмене матрица ионита.

Поскольку процесс ионного обмена обратим, установление равновесия в системе означает прекращение процесса обессоливания. При насыщении катионита он может быть регенерирован раствором кислоты (для H – катионитов), либо раствором хлорида натрия (для Na – катионитов); анионит регенерируется раствором щелочи. Для приведенных выше примеров при регенерации протекают следующие реакции:

Ca[KaT] + 2 NaCl
$$\leftrightarrow$$
 Na₂[KaT] + CaCl₂,
[AH]Cl + KOH \leftrightarrow [AH]OH + KCl.

Метод ионного обмена является наиболее совершенным методом очистки, так как в воде не остается вообще минеральных веществ (солей). Последовательно фильтруя воду через аниониты и катиониты, можно снизить содержание ионов в воде почти до нуля. Такая обработка воды называется ее обессоливанием.

Для умягчения воды применяются также методы, основанные на физических явлениях. К ним относятся метод электродиализа, магнитно-ионизационный метод, магнитная обработка, ультразвуковая обработка.

Метод электродиализа основан на явлении направленного движения ионов электролита к электродам, подключенным к сети постоянного тока. Таким образом, ионы металлов, обуславливающие жесткость воды, задерживаются у электродов и отделяются от воды, выходящей из аппарата водоочистки.

Магнитно-ионизационный метод так же, как и метод электродиализа, использует явление направленного движения ионов, но уже под действием магнитного поля.

Магнитная обработка воды заключается в пропускании воды через систему магнитных полей противоположной направленности. В результате этого происходит объединение растворенных веществ в более крупные частицы, которые выпадают в осадок.

Ультразвуковая обработка воды так же, как и магнитная, приводит к образованию более крупных частиц растворенных веществ с образованием осадка.

 $Пример\ 1$ — На титрование воды, объемом 200 мл, содержащей гидрокарбонат кальция, было израсходовано 8 мл 0,1 н раствора соляной кислоты. Определите временную жесткость воды.

Peшениe Жесткость воды определяется молярной концентрацией эквивалента ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} в миллимолях на литр воды.

Решая такие задачи, надо иметь в виду, что при различной концентрации

растворов реагирующих веществ объемы их обратно пропорциональны концентрациям:

$$V_1:V_2=c_2:c_1$$
 или $V_1c_1=V_2c_2$

где V_1 , V_2 – объемы затрачиваемых на реакцию растворов;

 c_2 , c_1 — концентрации растворов.

Находим молярную концентрацию эквивалента ионов Ca^{2+} , содержащихся в гидрокарбонате кальция:

$$c_2 = V_1 c_1 \ / \ V_2 = 8 \ \text{мл} \cdot 0,1 \ \text{моль/л} \ / \ 200 \ \text{мл} = 0,004 \ \text{моль/л},$$
 что соответствует 4 ммоль/л . Следовательно, жесткость воды равна 0,4 ммоль /л.

Пример 2— Определите общую жесткость воды объемом 4 л, в которой содержатся $Ca(HCO_3)_2$ массой 220 мг и $Mg(HCO_3)_2$ массой 160 мг.

Решение. Жесткость воды выражается в миллиэквивалентах ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} (или соответствующих им солей) в 1 л воды:

$$\mathcal{K}=m_1\,/\,M_1(1/z\,X)\,V+m_2\,/\,M_2(1/z\,X)\,V,$$
 где m_1 – масса $\,$ Са $(HCO_3)_2$; m_2 – масса $\,$ Мg $(HCO_3)_2$; $M_1(1/z\,X)$ и $M_2(1/z\,X)$ – молярные массы эквивалента соответствующих солей; V – объем воды.

По формулам находим молярные массы эквивалентов вещества:

$$M(1/2 \text{ Ca}(HCO_3)_2) = 162,11/2 = 81,05;$$

$$M(1/2 \text{ Mg (HCO}_3)_2) = 146,34/2 = 73,17.$$

Следовательно:

$$\mathcal{K} = 220 / 81,05 \cdot 4 + 160 / 73,17 \cdot 4 = 0,642 + 0,553 = 1,195$$
 ммоль/л.

1.5.2 Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие соли придают воде жесткость?
- 2 Назовите способы устранения жесткости.
- 3 В каких единицах выражается жесткость воды и как по жесткости подразделяется вода?
- 4 Какая жесткость воды называется: a) общей; б) временной; в) постоянной; г) карбонатной; д) некарбонатной?
- 5Наличие каких солей обусловливает временную и постоянную жесткость воды?
 - 6 В чем заключается ионообменный способ устранения жесткости воды?
 - 7 Какие вещества можно применять для устранения некарбонатной

1.5.3 Контрольные задания

№ 1

- 1 Рассчитать временную жесткость воды, если на титрование 100 мл ее пошло 3 мл 0,1 H раствора HCl.
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении соды к жесткой воде, содержащей $Mg(HCO_3)_2$. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Сколько граммов гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5,5 ммоль/л?

№ 2

- 1 Определить массу Na_2CO_3 , необходимую для смягчения 100 л воды с жесткостью 6 ммоль/л.
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении гашеной извести к жесткой воде, содержащей $Mg(HCO_3)_2$. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Определить жесткость воды, в 1 л которой содержится 240 мг сульфата магния.

№ 3

- 1 2 литра природной воды содержат 0.6 г MgSO₄. Чему равна жесткость такой воды?
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении соды к жесткой воде, содержащей CaCl₂. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Сколько граммов гидроксида натрия надо добавить к 100 л воды для устранения карбонатной жесткости, равной 2 ммоль/л?

Nº 4

- 1 На устранение жесткости 400 л воды пошло 53 г Na_2CO_3 . Определить жесткость такой воды.
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении гашеной извести к жесткой воде, содержащей Ca(HCO₃)₂. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Сколько граммов соды надо прибавить к 1 м³ воды для устранения общей жесткости, равной 3 ммоль/л?

- 1 Определить общую жесткость воды объемом 1 л, в которой содержится 108 мг ионов Ca^{+2} и 38 мг ионов Mg^{+2} .
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении соды к жесткой воде, содержащей MgSO₄. Указать вещество, выпадающее в осалок.
- 3 Вода с жесткостью 2 ммоль/л содержит гидрокарбонат кальция. Определить массу этой соли в 100 л воды.

№ 6

- 1 Жесткость воды равна 4,35 ммоль/л. Сколько соды нужно прибавить к 1 м^3 этой воды для устранения жесткости?
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении фосфата натрия к жесткой воде, содержащей MgSO₄. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 На титрование воды, объемом 200 мл, содержащей гидрокарбонат кальция, было израсходовано 15 мл 0,1 н раствора соляной кислоты. Определите временную жесткость воды.

№ 7

- 1 На титрование воды объемом 0,2 л, содержащей гидрокарбонат кальция было израсходовано 0,08 л соляной кислоты концентрации 0,01 моль/л. Определить временную жесткость воды.
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении соды к жесткой воде, содержащей CaSO₄. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Сколько граммов гашеной извести Ca(OH)₂ необходимо взять для устранения карбонатной жесткости равной 5 ммоль/л в 30 л воды.

№ 8

- 1 Определить массу Na_3PO_4 , необходимую для смягчения 10 м^3 воды с жесткостью 12 ммоль/л.
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении фосфата натрия к жесткой воде, содержащей CaSO₄. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Рассчитать жесткость воды, в 1 л которой содержится 0,6 г хлорида кальция.

N_0 9

1 Определить карбонатную жесткость воды, если на титрование 200 мл такой воды израсходовано 18 мл 0,1 H раствора HCl.

- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении гидроксида натрия к жесткой воде, содержащей $Mg(HCO_3)_2$. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Сколько карбоната натрия надо прибавить к 5 л воды, чтобы устранить общую жесткость, равную 4,6 ммоль/л.

- 1 Определить общую жесткость воды, в 500 мл которой содержится $Mg(HCO_3)_2$ массой 30 мг и $Ca(HCO_3)_2$ массой 24 мг.
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении соды к жесткой воде, содержащей MgSO₄. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Жесткость воды, содержащей гидрокарбонат кальция, равна 1,8 ммоль/л. Определить массу гидрокарбоната в 1 л воды.

№ 11

- 1 Чему равна временная жесткость воды, в 1 л воды которой содержится 0,15 г гидрокарбоната магния?
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении соды к жесткой воде, содержащей $Ca(HCO_3)_2$. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Сколько граммов Ca(OH)₂ необходимо прибавить к 1000 л воды, чтобы устранить временную жесткость, равную 3 ммоль/л.

No 12

- 1 На устранение временной жесткости 100 л воды, вызванной присутствием $Mg(HCO_3)_2$, потребовалось 4 г NaOH. Вычислить жесткость воды.
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении гидроксида натрия к жесткой воде, содержащей $Ca(HCO_3)_2$. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 На титрование воды объемом 200 мл израсходовано 2,6 мл 0,5 н раствора HCl. Вычислить временную жесткость воды.

№ 13

1 Определите жесткость воды, зная, что для ее устранения к 300 л воды потребовалось прибавить 150 г карбоната калия.

- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении гидроксида натрия к жесткой воде, содержащей MgSO₄. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Определить массу Na_2CO_3 , необходимую для смягчения 3 м³ воды с жесткостью 3,5 ммоль/л.

- 1 Рассчитать временную жесткость воды, в 4 л которой содержится 1,3 г $Ca(HCO_3)_2$.
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении соды к жесткой воде, содержащей MgCl $_2$. Указать вещество, выпадающее в осалок.
- 3 Вычислить карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 cm^3 этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,3 см 3 раствора 0,08 н HCl.

№ 15

- 1 Сколько гашеной извести необходимо прибавить к 1 м³ воды, чтобы устранить ее временную жесткость, равную 7,2 ммоль/л?
- 2 Написать уравнение реакции, которая произойдет при добавлении фосфата натрия к жесткой воде, содержащей MgCl $_2$. Указать вещество, выпадающее в осадок.
- 3 Вычислить жесткость воды, зная, что 600 л ее содержит 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 г сульфата кальция.

1.5.4 Лабораторная работа. Определение жесткости воды

Цель работы: Изучить основные способы определения карбонатной и некарбонатной жесткости воды и методы их устранения.

Опыт 1 – Определение карбонатной жесткости воды

Мерным цилиндром отмерить 100 мл водопроводной воды и перенести в коническую колбу для титрования. Прибавить в колбу 2-3 капли индикатора метилоранжа. Содержимое колбы оттитровать из бюретки раствором соляной кислоты известной концентрации до перехода окраски из желтой в оранжевую. Опыт повторить 3 раза. В результате получится три величины объема соляной кислоты, пошедшего на титрование $-V_1, V_2, V_3$. Для расчета берется среднее значение:

$$V_{cp} = (V_1 + V_2 + V_3)/3$$

Рассчитать карбонатную жесткость воды по формуле:

$$\mathcal{K}_{K} = V(HCl) \cdot C(HCl) \cdot 1000 / V(H_{2}O)$$
 ммоль/л

Опыт 2- Определение общей и некарбонатной жесткости воды

Определение общей жесткости проводится методом комплексонометрического титрования — титрование раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты — ЭДТА в присутствии индикатора эриохром черного в аммиачной среде (рН 9-10)

Данный метод основан на способности ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} образовывать довольно прочные внутрикомплексные соединения с ЭДТА, техническое название которого – «трилон Б» или «комплексон III». О конце реакции судят по изменению цвета индикатора эриохром четного от розово-малинового до синевато-серого. Появление синевато-серого окрашивания свидетельствует об отсутствии ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} в растворе, т.е. о полном связывании их трилоном Б

Для выполнения анализа в коническую колбу отмерить 100 мл исследуемой воды, добавить 5-7 мл аммиачного буферного раствора, около 0,1 г индикатора и медленно оттитровать содержимое колбы раствором ЭДТА до перехода розово-малиновой окраски в серовато-синюю (фиолетовую). Опыт повторить 3 раза. В результате получится три величины объема ЭДТА, пошедшего на титрование – V_1 , V_2 , V_3 Для расчета берется среднее значение:

$$V_{cp} = (V_1 + V_2 + V_3)/3$$

Рассчитать общую жесткость воды по формуле:

$$\mathcal{K}_{o} = V(ЭДТА) \cdot C (ЭДТА) \cdot 1000 / V(H_{2}O)$$
 ммоль/л

Некарбонатная жесткость воды определяется по разности между общей и карбонатной жесткостью:

$$\mathcal{K}_{H} = \mathcal{K}_{O} - \mathcal{K}_{K}$$

Задание

На основании данных полученных в 1 и 2 опытах рассчитайте массу гашеной извести и соды, необходимых для устранения карбонатной и некарбонатной жесткости соответственно и общее количество извести и соды, необходимое для умягчения 100 мл воды.

2 Окислительно-восстановительные процессы

2.1 Основные понятия и определения

Во многих химических реакциях происходит перемещение электронов от одних частиц к другим. Такие реакции называются окислительно-восстановительными. В зависимости от степени смещения электронов от одной реагирующей частицы к другой возникают соединения разного характера — от ионного до ковалентно-неполярного. Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления (окислительное число).

Механизм протекания процессов окисления и восстановления можно объяснить с точки зрения электронной теории: процесс окисления — процесс отдачи частицей электронов; процесс восстановления — процесс присоединения частицей электронов. Окислитель — частица (атом, ион, молекула), принимающая электроны. В процессе реакции окислители восстанавливаются, восстановители окисляются, т. е. оба процесса протекают одновременно.

Для определения степени окисления атомов в свободном состоянии и в химических соединениях необходимо руководствоваться следующими положениями:

- 1) атом кислорода в соединениях имеет степень окисления равную -2, кроме перекисных соединений $(H_2O_2,\ Na_2O_2)$, где степень окисления кислорода равна -1;
- 2) степень окисления водорода +1, кроме гидридных соединений металлов (NaH, CaH₂), где степень окисления водорода -1;
- 3) степень окисления атомов в молекулах простых соединений равна нулю H_2^0 , Cl_2^0 , F_2^0 ;
- 4) степень окисления атомов металлов в свободном состоянии равна нулю (Na_1^0 Al^0);
- 5) молекулы электронейтральны, т. е. алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекулах равна нулю.

Например, следует определить степень окисления мышьяка в соединениях $HAsO_2$, H_3AsO_4 .

В соединении $HAsO_2$ определяем так:

- степень окисления As=x из уравнения $(+1)+x+(-2)\cdot 2=0$, откуда x=+3, т. е. $HAs^{+3}O_2$;
- аналогично определяем степень окисления в молекуле H_3AsO_4 $(+1)\cdot 3+x+(-2)\cdot 4=0; x=+5$ $H_3As^{+5}O_4$.

Полезно помнить, что атомы элементов в высшей степени окисления $(Mn^{+5}, S^{+6}, N^{+5})$ способны лишь принимать электроны, поэтому соединения, в состав которых входят эти частицы, могут быть только окислителями: $KMnO_4, H_2SO_4, HNO_3$ и т. д. Атомы элементов имеющие отрицательную

степень окисления (S^{-2}, N^{-3}) могут быть только восстановителями. Промежуточная степень окисления обусловливает как окислительные, так и восстановительные свойства в зависимости от свойств вещества, с которым оно взаимодействует: $MnSO_4$, MnO_2 , Na_2SO_3 , KNO_2 .

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на следующие группы:

1) реакции межмолекулярного окисления-восстановления. Окислитель и восстановитель входят в состав молекул различных веществ.

$$5KN^{+3}O_{4} + 3H_{5}O_{4} + 2KMn^{+7}O_{4} \rightarrow 5KN^{+5}O_{3} + K_{5}O_{4} + 2MnSO_{4} + 3H_{5}O_{5}$$

2) реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Окислитель и восстановитель входят в состав молекулы одного вещества, но это атомы различных элементов:

$$2KC1^{+5}O_3 \rightarrow 2KC1^- + 3O_2^0;$$

3) реакции самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования). Эти реакции характерны для элементов, атомы которых проявляют и окислительные и восстановительные свойства:

$$3K_2Mn^{+6}O_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMn^{+7}O_4 + Mn^{+4}O_2 + 4KOH$$
.

Уравнения окислительно-восстановительных реакций имеют очень сложный характер, и составление их представляет весьма трудную задачу. Предложено несколько методов составления этих уравнений. Рассмотрим метод электронного баланса, при котором необходимо:

- 1) определить восстановитель и окислитель и расставить их степень окисления;
- 2) составить вспомогательные уравнения электронного баланса, выражающие процессы отдачи и присоединения электронов.

При этом необходимо помнить, что коэффициенты для окислителя и восстановителя подбираются согласно правилу: общее число электронов, отданных восстановителем, должно равняться общему числу электронов, принятых окислителем;

3) найденные коэффициенты расставить в предлагаемую схему. Рассмотрим на конкретном примере.

$$CuS^{-2} + HN^{+5}O_3 \rightarrow S^0 + Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

Переход $S^{-2} \to S^0$ соответствует отдаче двух электронов. Переход $N^{+5} \to N^{+2}$ соответствует принятию трех электронов. Следовательно:

Эти коэффициенты переносим в уравнение:

$$3\text{CuS} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{S} + 3\text{Cu(NO}_3)_2 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$
.

Затем расставляем коэффициенты при остальных веществах, учитывая, что азотная кислота расходуется не только как окислитель, но и как солеобразователь:

$$3\text{CuS} + 2\text{HNO}_3 + 6\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{S} + 3\text{Cu(NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$
.

Данное уравнение реакции можно записать следующим образом:

$$3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{S} + 3\text{Cu(NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$
.

Правильность подбора коэффициентов проверяется подсчетом числа атомов водорода, а, затем атомов кислорода, в обеих частях уравнения, оно должно быть соответственно равным. Поэтому перед молекулой воды в правой части уравнения ставим коэффициент 4, тогда число атомов кислорода соответственно в левой и правой частях равно 24.

2.2 Вопросы для самоконтроля

- 1 Какие химические реакции относятся к окислительновосстановительным?
 - 2 Что такое степень окисления атома химического элемента?
- 3 Атомы каких элементов имеют постоянную степень окисления в химических соединениях?
- 4 Как определяется максимальная и минимальная степень окисления атомов элементов исходя из их положения в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева?
- 5 Что называется процессом окисления (восстановления)? Что называется окислителем (восстановителем)?
 - 6 Что такое электронный баланс в уравнении ОВР?
- 7 Как определяются коэффициенты в уравнении OBP при использовании метода электронного баланса?

2.3 Контрольные задания

№1

- 1 Определите степень окисления хлора в соединениях: KClO₄, HCl, KClO₃.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: NH_3 , $KMnO_4$, K_2MnO_4 .
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $As^{-3} \rightarrow As^{0}$; $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{0}$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$HClO_3 \rightarrow ClO_2 + HClO_4 + H_2O$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$MnO_2 + KOH + KClO_3 \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + H_2O$$
.

No2

- 1 Определите степень окисления азота в соединениях: HNO₂, HN₃, KNO₃.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только восстановителем: $K_2Cr_2O_7$, AsH_3 , Na_2SO_4 .
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+2}$; $Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+6}$.
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$HIO_3 + H_2S \rightarrow S + HI + H_2O$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$NaNO_2 + Hg + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Hg_2SO_4 + NO + H_2O$$
.

No3

- 1 Определите степень окисления хрома в соединениях: K_2CrO_4 , Cr_2O_3 , $K_2Cr_2O_7$.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: Br_2 , HBr, $KBrO_3$.
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $Pb^{+2} \to Pb^{+4}$; $Al^{+3} \to Al^{0}$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции: ${\rm KIO_3} \rightarrow {\rm KI} + {\rm O_2}$.
- 5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + S + H_2O$$
.

№4

- 1 Определите степень окисления железа в соединениях: Fe_2O_3 , $Fe(OH)_2$, H_2FeO_4 .
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: KNO_2 , HNO_3 , NO_2 .
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $2Cl^- \rightarrow Cl_2$; $Cu^{+2} \rightarrow Cu^0$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO + O_2$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$$
.

- 1 Определите степень окисления серы в соединениях: H₂S, H₂SO₃, SO₃.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только восстановителем: $K_2CrO_4,\,KCl,\,SO_2.$
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $Fe^{+2} o Fe^{+3}$; $Au^{+3} o Au^{0}$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + NO_2 + O_2$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$KMnO_4 + HBr \rightarrow Br_2 + MnBr_2 + H_2O$$
.

№6

- 1 Определите степень окисления марганца в соединениях: MnO_2 , K_2MnO_4 , $MnCl_2$.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только восстановителем: $FeCl_2$, PH_3 , $CuSO_4$.
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $Sn^{+4} \rightarrow Sn^{+2}$; $Ni^0 \rightarrow Ni^{+2}$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + NO$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в OBP $K_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$.

№7

- 1 Определите степень окисления меди в соединениях: $CuCl_2$, Cu_2O , $Cu(NO_3)_2$.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: AuCl₃, NO, KJ.
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $Ca^{0} \to Ca^{+2}$; $Cr^{+6} \to Cr^{+3}$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в OBP $PbS + HNO_3 \rightarrow S + Pb(HO_3)_2 + NO + H_2O$.

No8

- 1 Определите степень окисления азота в соединениях: Ca₃N₂, N₂O, NaNO₂.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: $FeCl_2$, $KMnO_4$, KJ.
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $Zn^0 \to Zn^{+2}$; $Cl^{+5} \to Cl^-$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$S + KOH \rightarrow K_2SO_3 + K_2S + H_2O$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР

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

No9

- 1 Определите степень окисления селена в соединениях: H₂SeO₄, H₂Se, SeO₂.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: $H_2SO_3, H_2S, AlCl_3$.
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $SO_2 \rightarrow SO_3$; $Al^{+3} \rightarrow Al^0$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$(NH_4), Cr_2O_7 \rightarrow N_1 + Cr_2O_3 + H_2O_1$$

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в OBP: $H_3AsO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$.

№10

- 1 Определите степень окисления серы в соединениях: K₂SO₃, S, Na₂S.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$, NaCl.
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $(NO_3)^- \to NH_3$; $Co^0 \to Co^{+2}$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + O_2$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$$
.

№11

- 1 Определите степень окисления фосфора в соединениях: P_2O_3 , PH_3 , H_2PO_4 .
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: $FeCl_3$, HCl, H_2SO_3 .
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $(CrO_4)^{-2} \to Cr^{+3}; \ N_2O_3 \to (NO_3)^-?$
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$KClO \rightarrow KClO_3 + KCl$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$KI + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + PbSO_4 + H_2O$$
.

№12

- 1 Определите степень окисления марганца в соединениях: $KMnO_4$, Mn_2O_3 , H_2MnO_4 .
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только восстановителем: $AsH_3,\,K_2CrO_4,\,H_2O_2.$
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $Ag^0 \to Ag^+$; $Cd^{+2} \to Cd^0$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$S + HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + NO$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$FeS + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + S + NO_2 + H_2O$$
.

- 1 Определите степень окисления йода в соединениях: KIO₃, I₂, HI.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: $NiCl_3$, H_2S , MnO_3 .
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $(NO_3)^- \to NO; Mn^{+4} \to Mn^{+6}$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O_1$$

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$Zn + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow N_2O + ZnSO_4 + H_2O$$
.

No14

- 1 Определите степень окисления свинца в соединениях: PbO₂, PbS, Na₂PbO₂.
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только восстановителем: NaBr, $KClO_4$, MnO_2 .
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $As^{-3} o As^{+5}; \ N^{+3} o N^{-3}$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$CuS \rightarrow Cu^0 + S^0$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$NaNO_{2} + K_{2}Cr_{2}O_{7} + H_{2}SO_{4} \rightarrow NaNO_{3} + Cr_{2}(SO_{4})_{3} + K_{2}SO_{4} + H_{2}O$$
.

Nº15

- 1 Определите степень окисления мышьяка в соединениях: H_3AsO_4 , Mg_3As_2 , Na_3AsO_3 .
- 2 Укажите молекулу вещества, способного быть только окислителем: $HAuCl_4,\, H_2SO_3,\, SO_2.$
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $K \to K^+$; $Br_2 \to 2Br^-$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + Na_2S$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в OBP $SnSO_{_4} + KMnO_{_4} + H_{_2}SO_{_4} \rightarrow Sn(SO_{_4}) + MnSO_{_4} + K_{_2}SO_{_4} + H_{_2}O\,.$

№16

- 1 Определите степень окисления кобальта в соединениях: Co_2O_3 , $CoCl_2$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$.
- 2 Какие из указанных веществ могут быть и восстановителями и окислителями: HNO₂, HNO₃, NO, NH₄OH.
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $H_2 \rightarrow 2H^-$; $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$?
- 4 Какая из реакций относится к окислительно-восстановительной:

$$PbS + CuO \rightarrow PbO + SO_2 + Cu$$

 $Na_2O + SiO_2 \rightarrow NaSiO_3$?

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$K_{2}Cr_{2}O_{2} + HCl \rightarrow Cl_{2} + CrCl_{3} + KCl + H_{2}O$$
.

№17

- 1 Определите степень окисления серы в соединениях: As₂S₃, Na₂SO₃, SO₂.
- 2 Какие из указанных веществ могут быть и восстановителями и окислителями: $HMnO_4$, $MnSO_4$, KNO_2 , $FeCl_2$.
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $(PO_3)^{-3} \to (PO_4)^{-3}; (ClO_3)^- \to (ClO_2)^-?$
- 4 Какая из реакций относится к окислительно-восстановительной:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

 $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$?

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$K_{2}Cr_{2}O_{7} + H_{2}S + H_{2}SO_{4} \rightarrow K_{2}SO_{4} + Cr_{2}(SO_{4})_{3} + S + H_{2}O$$
.

№18

- 1 Определите степень окисления хрома в соединениях: $Cr_2(SO_4)_3$, K_2CrO_4 , Cr_2O_3 .
- 2 Какие из указанных веществ могут быть и восстановителями и окислителями: As_2O_3 , H_3AsO_4 , N_2O .
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $(MnO_4)^- \to (MnO_4)^{-2}$; Na \to Na $^+$?
- 4 Какая из реакций относится к окислительно-восстановительной:

$$ZnCl_2 + KOH \rightarrow Zn(OH)_2 + KCl$$

 $H_2O + I_2 \rightarrow HIO_3 + HI$?

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в OBP $Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2FeO_4 + KNO_2 + H_2O_3$.

No 19

- 1 Определите степень окисления меди в соединениях: CuI, CuSO₄, Cu₂O.
- 2 Какие из указанных веществ могут быть и восстановителями и окислителями: $HAuO_2$, H_2SO_3 , $Ni(NO_3)_2$, Na_3PO_3 .
- 3 Какой процесс происходит при переходе: $NO_2 \rightarrow (NO_2)^-$; $(NH_4)^+ \rightarrow N_2$?
- 4 Какая из реакций относится к окислительно-восстановительной:

$$P + H2O \rightarrow H3PO4 + PH3$$

$$Ca(OH)2 + CO2 \rightarrow CaCO3 + H2O?$$

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$KCrO_2 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + H_2O$$
.

- 1 Чем отличаются окислительно-восстановительные реакции от других химических реакций? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Учитывая степень окисления азота в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 определите молекулу вещества, способного быть окислителем и восстановителем.
- 3 Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: H₂S и HI?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO + H_2O_1$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в OBP: $KMnO_4 + H_3PO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O$.

Nº 21

- 1 Почему металлы обладают только восстановительными свойствами? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Учитывая степень окисления серы в соединениях H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 определите молекулу вещества, способного быть окислителем и восстановителем.
- 3 Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: H_2SO_3 и $HClO_4$?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + O_2$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$$
.

№ 22

- 1 Для каких сложных веществ характерны только окислительные свойства?
- 2 Определите окислитель, восстановитель и какие процессы происходят в реакции: $Fe^{+3} + S^{-2} \rightarrow S + Fe^{+2}$.
- 3 Какая из следующих реакций: a) AgNO₃+NaCl→AgCl+NaNO₃,
 - б) $NH_3+O_2 \rightarrow H_2O+NO$; является окислительно-восстановительной.
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$
.

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$Cd + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$
.

Nº 23

- 1 Почему металлы обладают только восстановительными свойствами, а неметаллы двойственными свойствами? Дайте мотивированный ответ.
- 2 В каком из указанных процессов происходит окисление: $NO_3^- \to N_2O; NO \to NO_3^-; SO_3^{-2} \to S^{-2}$.

- 3 Какая из следующих реакций: a) $Na_3PO_4 + BaCl_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + NaCl_2$
 - б) $PbO_2 + HCl \rightarrow PbCl_2 + Cl_2 + H_2O$ является окислительно-восстановительной?
- 4 Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl_2$$

5 Расставьте коэффициенты методом электронного баланса в ОВР:

$$Fe(OH)_3 + Cl_2 + KOH \rightarrow K_2 FeO_4 + KCl + H_2O$$
.

2.4 Лабораторная работа. Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы: Ознакомление с окислительно-восстановительными свойствами металлов, неметаллов и их соединения.

Окислительно-восстановительные реакции (OBP) принадлежат к числу широко распространенных и имеют огромное значение в органической и неорганической природе. Более половины всех реакций, изучаемых химией, являются окислительно-восстановительными.

Опыт 1 — Окислительные свойства галогенов. Окисление иодидиона хлором

К 1 мл йодида калия добавьте 2-3 мл хлорной воды. Какие изменения наблюдаются? Напишите уравнение реакции, учитывая, что иодид-ион превращается в элементарный иод, а газообразный хлор превращается в хлорид-ион.

При действии избытка хлорной воды образовавшийся в начале иод (J_2) окисляется до иодат-ионов (JO_3) , окраска исчезает:

$$J_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HJO_3 + HCl$$

Объясните характер изменения окислительных свойств галогенов на основании изменения их энергии сродства к электрону и электроотрицательности.

Опыт 2 – Восстановительные свойства галогенид-ионов

Поместите в пробирку 1-2 микрошпателя бромида калия (KBr) и прилейте 1-2 капли концентрированной серной кислоты. Обратите внимание на характерные признаки образующихся продуктов реакции: цвет, резкий запах, способность обеспечивать полоску бумаги, смоченную перманганатом калия.

Напишите уравнение реакции. Какую роль в этой реакции выполняет серная кислота?

Опыт 3 – Окислительные свойства азотной кислоты. Окисление сульфата железа (II) азотной кислотой

Налейте в пробирку 2-3 капли раствора сульфата железа (II), добавьте такой же объем 10% раствора серной кислоты и 1-2 капли разбавленной (1:3) азотной кислоты. Полученный раствор слегка нагрейте, отметьте цвет выделяющегося газа. Напишите уравнение реакции окисления сульфата железа (II) азотной кислотой в присутствии серной кислоты.

Для подтверждения окисления Fe^{+2} до Fe^{+3} отлейте из пробирки 2 мл раствора в другую пробирку и добавьте к ним 1 мл роданида аммония (или калия) NH₄CNS или (KCNS), ион CNS является реактивом для обнаружения иона Fe^{+3} , образуя соединение ярко-красного цвета. Напишите уравнение качественной реакции в ионном виде.

Опыт 4 – Окислительные свойства бихромата калия

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора бихромата калия и столько же раствора серной кислоты $C(H_2SO_4)=2$ моль/л, после чего прилейте по каплям раствор сульфита натрия до появления устойчивой окраски. Отметьте чем вызвано изменение окраски. Напишите уравнение реакции и укажите функцию каждого из участвующих в ней веществ.

Опыт 5 — Окислительные свойства перманганата калия в различных средах

- 1) в кислой среде: налейте в пробирку 0,5-1 мл 1 %-ного раствора перманганата калия и 1-2 капли серной кислоты концентрированной, после чего прилейте 0,5 мл сульфита натрия до обесцвечивания раствора. Отметьте, чем вызвано изменение окраски. Напишите уравнение реакции и укажите функцию и степень окисления каждого из участвующих в ней веществ:
- 2) в нейтральной среде: налейте в пробирку 0,5 1 мл 1 %-ного раствора перманганата калия и прибавьте раствор сульфита натрия до появления осадка бурого цвета. Отметьте, чем вызвано изменение окраски. Напишите уравнение реакции и укажите функцию и степень окисления каждого из участвующих в ней веществ;
- 3) в щелочной среде: налейте в пробирку 0.5 1 мл 1 %-ного раствора перманганата калия и одну гранулу гидроксида натрия, прибавьте по каплям раствор сульфита натрия до появления окраски зеленого цвета. Отметьте, чем вызвано изменение окраски. Напишите уравнение реакции, укажите функцию и степень окисления каждого из участвующих в ней веществ.

Опыт 6 – Внутримолекулярное окисление-восстановление бихромата аммония (демонстрационно)

На асбестовую сетку насыпать горкой бихромат аммония (можно выполнять в большой пробирке). Нагреть верхнюю часть реактива горячей лучинкой (если в пробирке, то нагреть на спиртовке). Когда появятся первые раскаленные частицы вещества, нагревание прекратить. Обратите внимание на особенности протекания реакции, отметьте их.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что продуктами ее являются газообразные — азот и пары воды, и твердый оксид хрома (Ш). Укажите окислитель и восстановитель.

3 Характеристика металлов

3.1 Общие свойства металлов

Металлы обладают рядом общих свойств. В обычных условиях металлы, за исключением ртути, — твердые непрозрачные вещества, обладающие металлическим блеском. Все металлы — хорошие проводники теплоты и электрического тока.

Специфические свойства, присущие металлам, обусловлены строением их атомов. Имея на внешнем энергетическом уровне небольшое число (1-3) электронов и стремясь принять более устойчивое состояние, атомы металлов сравнительно легко отдают при химических реакциях эти электроны, образуя положительно заряженные ионы. В узлах их металлической (пространственной) решетки располагаются ионы и атомы металлов. Между узлами находятся электроны, не принадлежащие какимлибо определенным атомам. В кристалле металла существует равновесие:

$$Me^{n+} + ne \Leftrightarrow Me^{0}$$
 (Например, $Ca^{+2} + 2e \to Ca^{0}$).

В химическом отношении металлы отличаются от неметаллов тем, что в соединениях они проявляют только положительные степени окисления, т. к. при химических реакциях выступают в роли восстановителей.

Восстановительная способность атомов металлов определяется их энергией ионизации.

В главных подгруппах периодической системы элементов по направлению сверху вниз, в связи с возрастанием радиуса атомов, энергия ионизации уменьшается и усиливаются восстановительные свойства атомов металлов.

Атомы элементов одного и того же периода имеют одинаковое количество электронных слоев. Однако ввиду возрастания заряда ядра от элемента к элементу, слева направо, электронные слои все сильнее

притягиваются к ядру и радиусы атомов уменьшаются. С уменьшением радиуса атома энергии ионизации увеличиваются, поэтому восстановительная способность металлов ослабляется.

Важным химическим свойством металлов является отношение их к воде. Наиболее активные металлы (щелочные и щелочноземельные) даже при обычных условиях взаимодействуют с водой

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$
,
 $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$.

Магний взаимодействует с водой при нагревании, цинк – при накаливании с водяным паром, железо – при еще более сильном накаливании.

Все металлы, за исключением инертных, образуют соединения с кислородом. Кислородные соединения металлов с постоянной валентностью, например: кальция, магния и других представляют собой основные окислы. Исключение составляют бериллий, цинк, алюминий, олово, свинец и некоторые другие металлы, образующие амфотерные окислы, которые обладают одновременно свойствами основных и кислотных окислов. При взаимодействии таких окислов как с кислотами, так и со щелочами получаются соли:

$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$$
,
 $ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$.

Многие металлы способны взаимодействовать с кислотами. Состав продуктов и скорость растворения металлов в кислотах зависит от свойств кислот, их концентрации, от активности металлов, температуры и других факторов. При действии разбавленной кислоты на металл роль окислителя играют ионы водорода

$$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$$
.

Если металл взаимодействует с концентрированной кислотой в роли окислителя выступают анионы кислотного остатка. В серной кислоте SO_4^{-2} , в азотной – NO_3^-

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$$
.

О степени активности металлов можно судить по значениям их нормальных электродных потенциалов. Чем меньше алгебраическая величина нормального электродного потенциала металла, тем больше его химическая активность. Ряд напряжений позволяет сделать вывод, что

каждый металл способен вытеснять из растворов солей все металлы стоящие после него. Сам же он может быть вытеснен впереди стоящим металлом

$$Zn + FeCl_2 \rightarrow ZnCl_2 + Fe$$

 $Mg + ZnSO_4 \rightarrow MgSO_4 + Zn.$

3.2 Вопросы для самоконтроля

- 1 Как изменяется активность металлов в группе сверху вниз?
- 2 Назовите металлы, проявляющие амфотерные свойства периоде слева направо?
- 3 Как изменяется радиус атомов металлов в периоде слева направо?
- 4 Ионы какого металла Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} обладают более сильными окислительными свойствами?

3.3 Контрольные задания

№1

- 1 Как изменяются химические свойства элементов с увеличением порядкового номера в пределах одного периода? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Для каких металлов характерна пассивация под действием концентрированной азотной кислоты: Cr, Mg, Ba, Fe?
- 3 С какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать алюминий: CuSO₄, FeCl₃, KI, Mg(NO₃)₂, AuCl₃.

No2

- 1 Что называется энергией ионизации? Как изменяется эта величина в главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента?
- 2 Соединения каких металлов проявляют амфотерные свойства: Na, Al, Mg, Be.
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$Fe + H_2O \xrightarrow{\iota^0}$$
; $Ag + HNO_3(конц) \rightarrow$; $Zn + SnCl_2 \rightarrow$.

1 Как изменяется окислительная способность данных соединений марганца в ряду:

$$MnO \rightarrow K_{2}MnO_{4} \rightarrow KMnO_{4}$$
?

- 2 Для какого металла характерна пассивация под действием воды: Fe, Au, K, Pt?
- 3 С какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать железо (II): NaCl, AlCl₃, AgNO₃, NiSO₄, CuCl₂.

$N_{\underline{0}}4$

- 1 Как изменяется активность металлов сверху вниз в группе? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Соединения каких металлов проявляют амфотерные свойства: Zn, K, Cr⁺(III), Ca?
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$Mg + HCl \rightarrow$$
; $Na + H_2O \rightarrow$; $Zn + H_2SO_4(pa36) \rightarrow$.

№5

- 1 Как изменяется окислительная способность данных соединений марганца в ряду: $CrO \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow CrO_3$?
- 2 С каким из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать магний: $AlCl_3$, NaI, $CaCl_2$, $Cu(NO_3)_2$?
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$Zn + NaOH \rightarrow$$
; $Ca + HNO_3(конц) \rightarrow$.

№6

- 1 Что является мерой металлических и неметаллических свойств элементов?
- 2 Соединения каких металлов проявляют амфотерные свойства: Ca, Sn, Ag, Pb?
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$CuO + SO_2 \rightarrow$$
; $Mg + FeCl_2 \rightarrow$; $Be + HCl \rightarrow$.

№7

- 1 Как в данном ряду оксидов изменяется их основной характер: $Na_2O \rightarrow K_2O \rightarrow Rb_2O \rightarrow Cs_2O$?
- 2 С какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать никель: MgCl₂, CuCl₂, NaNO₃ FeSO₄?
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$K_2O + H_3PO_4 \rightarrow$$
; $Pb + Hg(NO_3)_2 \rightarrow$.

- 1 Как изменяется активность металлов в группе снизу вверх для элементов «d» семейства. Ответ подтвердите примерами.
- 2 Для какого металла характерна пассивация под действием концентрированной серной кислоты: К, Ni, Mg, Cu.
- 3 Закончите уравнения реакций:

 $Sn + NaOH \rightarrow$;

 $Na + H_2O \rightarrow$; $Fe + HCl \rightarrow$.

№9

- 1 Как изменяется сродство к электрону и радиус атомов с увеличением порядкового номера элемента в пределах одного периода?
- 2 Соединения каких металлов проявляют амфотерные свойства: Cr(III), Au, Zn, Fe?
- 3 С каким из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать цинк: CdCl₂, AlCl₃, NiSO₄, Ng(NO₃)₂, CaCl₂?

№10

- 1 Гидроксид какого из S-элементов проявляет амфотерные свойства: LiOH, NaOH, Be(OH)₂, Ca(OH)₂?
- 2 С каким из перечисленных веществ реагирует концентрированная азотная кислота: Mg, SO_2 , Cu, H_2SO_4 , I? Напишите уравнения реакций.
- 3 Закончите уравнения реакций:

 $HClO_4 + NaOH \rightarrow$; $ZnCl_7 + Na_7S \rightarrow$.

№11

- 1 Какой из металлов: К, Си, Са является наиболее сильным восстановителем. Дайте мотивированный ответ.
- 2 Оксиды каких металлов проявляют амфотерные свойства: FeO, Cr_2O_3 , Na_2O , ZnO.
- 3 Закончите уравнения реакций:

 $Ca + H_2O \rightarrow ;$

 $Mg + HCl \rightarrow$; $Al + NiSO_4 \rightarrow$.

- 1 Ионы какого металла Sn^{+2} , Na^{+} , Cu^{+2} , Ca^{+2} обладают более сильными окислительными свойствами? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Как в данном ряду оксидов изменяется их основной характер: $Na_{2}O \rightarrow MgO \rightarrow Al_{2}O_{3}$?
- 3 С какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать кадмий: SnI₂, KCl, MgCl₂, CuSO₄, AgNO₃?

- 1 Как изменяется радиус атомов металлов в периоде слева направо. Как при этом изменяются свойства элементов. Дайте мотивированный ответ.
- 2 Соединения каких металлов проявляют амфотерные свойства: Pb, K, Fe, Zn?
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$Al + NaOH \rightarrow$$
; $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow$; $CaO + CO_2 \rightarrow$.

No14

- 1 Как изменяются свойства р-элементов в пределах подгруппы с увеличением порядкового номера? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Какой из оксидов является основным: Mn_2O_7 , CrO_3 , FeO, Cl_2O_7 ?
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$BaO + SO_{2} \rightarrow ; \quad CuSO_{4} + NAOH \rightarrow ; \quad Ca + HCl \rightarrow .$$

Nº15

- 1 В какой среде кислой, нейтральной щелочной наиболее выражены окислительные свойства марганца: (VII).
- 2 Соединения каких металлов проявляют амфотерные свойства: Ca, Sn, Ag, Pb?
- 3 Объясните на примерах отношение металлов к серной кислоте: $Cu + H_2SO_4(pas6) \rightarrow ; Mg + H_2SO_4(kohu) \rightarrow ; Fe + H_2SO_4(pas6) \rightarrow .$

№16

- 1 Какой из элементов третьего периода является более сильным восстановителем? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Для каких металлов характерна пассивация под действием концентрированной серной кислоты: Ca, Pb, Co, Mg.
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$K_2SO_4 + H_3PO_4 \rightarrow Fe(OH)_2 + HCl \rightarrow Fe(NO_3)_2 + KI \rightarrow .$$

No17

- 1 Что называется сродством к электрону. Как изменяется эта величина в главных подгруппах периодической системы с увеличением порядкового номера элемента?
- 2 Напишите возможные уравнения реакций взаимодействия кадмия, ртути, цинка с разбавленной серной кислотой.
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow AlCl_3 + NaOH \rightarrow .$$

- №18 1 Ионы какого металла Ca^{+2} , Ni^{+2} , Mg^{+2} , обладают более сильными окислительными свойствами? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Для какого металла характерна пассивация под действием концентрированной азотной кислоты: Си, Al, Ba, Au?
- 3 С какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать кобальт: NiCl₂, K_2SO_4 , AgNO₃, MnSO₄, Pb(NO₃)₂?

No 19

- 1 Как изменяются свойства d-элементов в пределах подгруппы с увеличением порядкового номера? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Гидроксид какого металла является амфотерным: NaOH, Cr(OH)₃, $Cu(OH)_2$, $Mn(OH)_2$?
- 3 Закончите уравнения реакций:

$$Fe_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow$$
; $Na_2O + SO_2 \rightarrow$; $ZnCl_2 + NaOH \rightarrow$.

Nº20

- 1 Какой из металлов: К, Си, Са является наиболее сильным восстановителем. Дайте мотивированный ответ.
- 2 Как изменяются основные свойства гидроксидов металлов главной подгруппы второй группы в ряду: $Be(OH)_{,} \rightarrow Ca(OH)_{,} \rightarrow Ba(OH)_{,}$?
- 3 С какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать цинк: FeCl₂, NaNO₃, NiSO₄, KCl.

№21

- 1 Какой из оксидов марганца является основным: MnO, Mn₂O₇, MnO₃?
- Для каких металлов характерна пассивация под действием концентрированной серной кислоты: K, Pb, Cu, Ni.
- 3 возможные Напишите уравнения реакций, расставьте $Zn + AuCl_3 \rightarrow$; $CaCl_2 + Na_3PO_4 \rightarrow ;$ коэффициенты: $Ag + HNO_{3}(конц) \rightarrow$.

№22

- 1 Какой из металлов: К, Al, Cr более активно взаимодействует с кислородом? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Гидроксид какого металла будет взаимодействовать со щелочью: CuSO₄, Pb(NO₃)₂, KCl, MgCl₂? Напишите уравнение реакции.
- 3 С какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать магний: $CrCl_3$, $BaCl_2$, K_2SO_4 , $Fe(NO_3)_2$.

№23

- 1 Для какого металла характерна пассивация под действием воды: К, Mg, Zn, Cd? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Как изменяются основные свойства хрома в данном ряду:

$$CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow CrO$$
?

3 C какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать алюминий: $FeSO_4$, $Mg(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$.

№24

- 1 В каком из соединений KCl или AgCl химическая связь имеет более ковалентный характер? Чем это можно объяснить?
- 2 Чем объяснить различия в свойствах элементов главной и побочной подгрупп первой группы?
- 3 Напишите уравнения реакций взаимодействия меди с разбавленной (1:2) и концентрированной азотной кислотой. Почему медь не растворяется в соляной кислоте?

Nº25

- 1 Как изменяется радиус и потенциал ионизации атомов щелочных металлов с ростом порядкового номера элемента? Дайте мотивированный ответ.
- 2 Какие из перечисленных металлов проявляют пассивные свойства к воде: Cu, Pt, K, Au.
- 3 С какими из приведенных солей в водном растворе будет взаимодействовать марганец: Ca(NO₃)₂, CuSO₄, ZnCl₂, AlCl₂.

3.4 Лабораторная работа. Химические свойства металлов

Цель работы: Повторить важный раздел курса химии и углубить знания, необходимые для дальнейшего изучения разделов курса химии.

Опыт 1 — Получение меди восстановлением формальдегидом (демонстрационно)

В пробирку помещают немного порошка окиси меди (II), смочив 3 каплями формальдегида и нагрейте содержимое пробирки на пламени спиртовки до выпаривания раствора. На стенках и донышке пробирки наблюдается изменение цвета.

Объясните и запишите уравнение реакции.

Опыт 2 – Взаимодействие металлов со щелочами и водой

1 В две пробирки наливают по 1 мл раствора щелочи NaOH, C(NaOH) = 2 моль/л, поместите в одну кусочек алюминия, в другую – меди.

Наблюдайте результат взаимодействия. Напишите уравнения той реакции, которая идет.

Оставьте пробирку с алюминием для следующего опыта.

- 2 Налейте в две пробирки дистиллированной воды по 1–2 мл, в одну пробирку опустите кусочек магния, в другую алюминия, очищенный от оксида в опыте 2а и тщательно промытый дистиллированной водой. Наблюдайте 1–2 минуты, а затем нагрейте, но не до кипения. Сравните активность взаимодействия металлов с водой без и при нагревании. Охладите содержимое пробирок и добавьте по 1–2 капли фенолфталеина. Объясните наблюдаемое. Напишите уравнения реакции металлов с водой с образованием гидроксидов и водорода.
- 3 В стакан налейте дистиллированной воды, опустите в нее кусочек натрия и быстро закройте чашку часовым стеклом или воронкой. После окончания реакции убедитесь в щелочной реакции получившегося раствора, добавлением 1–2 капель фенолфталеина. Напишите уравнение реакции (демонстрационно).

Опыт 3 – Взаимодействие металлов с кислотами

- 1 В три пробирки наливают по 1 мл раствора соляной кислоты C(HCl) = 2 моль/л, поместите в первую кусочек алюминия, во вторую железа, в третью меди. Наблюдайте, что происходит в каждой пробирке. Напишите уравнения тех реакций, которые протекают. Сделайте вывод об отношении металлов к соляной кислоте.
- 2 **Опыт проводить под тягой!** (*демонстрационно*) В две пробирки налить по 1 мл концентрированной азотной кислоты, проведите в одной из них реакцию кислоты с алюминием, в другой с медью.

Не выносите пробирку из-под тяги! Напишите уравнения реакций, объясните наблюдаемое с точки зрения зависимости механизма реакции от активности металла.

Опыт 4 – Окислительные свойства ионов металлов

1 Налейте в пробирку около 1 мл раствора сульфата меди, добавьте немного раствора иодида калия. Наблюдайте изменения окраски раствора и выпадения осадка.

В ионном виде уравнение реакции:

$$2Cu^{2+} + 4J^{-} \rightarrow Cu_2J_2\downarrow + J_2.$$

Выделивший бурый иод (J_2) мешает наблюдению образовавшегося йодида меди (I), добавив тиосульфата натрия $(Na_2S_2O_3)$, восстанавливающий J_2 до бесцветно йодида J, обнаружите белый осадок йодида меди (I).

В ионном виде уравнение реакции:

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-$$

2 Проведите аналогичный опыт, взяв вместо соли меди соль кальция $(CaCl_2)$. Запишите результаты наблюдений, сделайте выводы.

4 Основы электрохимии

4.1 Основные понятия и определения

Электрохимия изучает механизм образования электрического тока при протекании в системе окислительно-восстановительных реакций, а также окислительно-восстановительные реакции, возникающие в системе при пропускании через нее электрического тока.

В основе многих электрохимических процессов лежит явление образования электрического скачка потенциала на границе раздела фаз металл-раствор. Установлено, что на границе раздела фаз, между электропроводящим (чаще всего металлическим) электродом, погруженным в раствор, и самим раствором возникает скачок электрического потенциала или электрический (электродный) потенциал. Скачок потенциала возникает из-за наличия на границе раздела фаз металл-раствор электрохимического равновесия, которое может быть выражено окислительновосстановительным уравнением

$$Me^{n+} + ne \leftrightarrow Me^{o}$$
,

где Meⁿ⁺ - ион металла, находящийся в растворе; Me^o – атом металла на металлическом электроде (степень окисления равна нулю); ne - число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Именно наличие противоположно заряженных частиц в различных фазах (ионы - в растворе, электроны — в металлическом электроде) между раствором и металлическим электродом возникает разность электрических потенциалов или электродный потенциал.

Величина электродного потенциала зависит от многих факторов, главными из которых являются природа металла, концентрации ионов в растворе и температура раствора. Наиболее изучены электродные потенциалы, возникающие на поверхности металлов, погруженных в растворы своих солей (то есть содержащих ионы данного металла). Экспериментально для всех известных металлов определены значения электродных потенциалов, возникающих между ними и раствором их

солей. Измеренный при стандартных условиях (T=298 K и P= $10^5\,\Pi a$) такой стандартный потенциал называется относительный электродный потенциал. Величины электродных потенциалов измерены относительно специального «водородного электрода». Его электродный потенциал принимается равным нулю, поэтому измеренные с его помощью электродные потенциалы являются не абсолютными значениями, относительными (абсолютное значение электродного потенциала любой системы измерить невозможно). Само собой разумеется, что величины стандартных электродных потенциалов сведены в таблицы, которые имеются в соответствующих справочниках. Величины стандартных относительных электродных потенциалов некоторых металлов приведены в приложении А.4.

Зависимость величины электродного потенциала от различных факторов определяется уравнением **Нериста**:

$$E = E^{o} + RT* lg[Me^{n+}]/(nF) = E^{0} + (0.059/n)*lg[Me^{n+}],$$

где E^0 – стандартный относительный электродный потенциал данного металла (табличная величина);

[Meⁿ⁺] – концентрация ионов металла в растворе;

n – заряд иона металла;

R- универсальная газовая постоянная;

T – температура раствора;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 кулонов.

Возникновение электродных потенциалов между металлом и раствором его соли позволяет создать несколько электрохимических систем, в которых реализуются задачи, вынесенные в самом начале раздела. Рассмотрим некоторые из них.

4.2 Гальванический элемент

Гальванический элемент — это система, в которой энергия химических реакций превращается в электрическую.

Различие в величинах электродных потенциалов у разных металлических электродов позволяет создать гальванический элемент — систему, в которой энергия химических реакций превращается в электрическую энергию.

Гальванический элемент представляет собой систему, в которой два различных металлических электрода погружены в растворы своих солей (рисунок 1). Растворы солей через мембрану (или фильтр) соединены между собой (внутренняя электрическая цепь). К металлическим электродам подключена нагрузка или измерительный прибор V (внешняя электрическая цепь). Схема гальванического элемента записывается таким

образом, что граница раздела «металл-раствор» обозначается вертикальной чертой, а граница между двумя растворами солей (мембрана или фильтр) обозначается в виде вертикальной двойной черты. В нашем случае, схема гальванического элемента записывается в виде

$$Me_1^{\ 0} \mid Me_1^{\ n+} \mid \mid Me_2^{\ n+} \mid Me_2^{\ 0}$$
 ,

где Me_1^0 и Me_2^0 – металлические электроды (степень окисления равна 0); Me_1^{n+} и Me_2^{n+} – ионы соответствующих металлов в растворе.

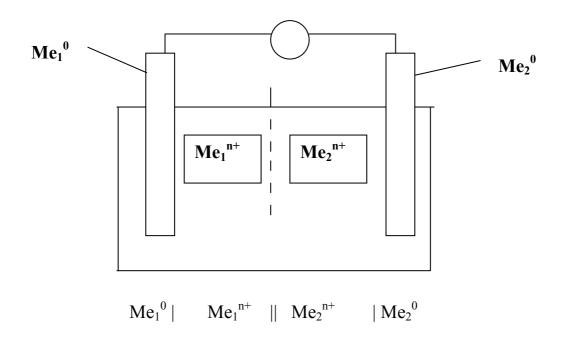


Рисунок 1 — Устройство и схема гальванического элемента

В гальваническом элементе имеется два электрода – катод и анод, которые легко определяются при сравнении их стандартных электродных потенциалов металлов.

Анод — это металл, имеющий более отрицательную величину электродного потенциала; на поверхности анода происходит процесс окисления чистого металла анода до ионов и их переход в раствор:

Анодный процесс: $Me^{o} - ne = Me^{n+}$ или $Me^{o} = Me^{n+} + ne$,

где п – число электронов, участвующих в процессе.

Катод — это металл, имеющий более положительную величину электродного потенциала; на поверхности катода происходит процесс восстановления ионов металла из раствора до чистого металла, который оседает на поверхности катода:

Катодный процесс: $Me^{n+} + ne = Me^{o}$

Ясно, что анод является источником свободных электронов, которые образуются на аноде в результате окислительно-восстановительной реакции. Электроны направленно движутся через внешнюю электрическую цепь (провода и нагрузка) к катоду. Катод является приемником (ассимилятором) электронов, и на поверхности катода ионы катодного металла принимают электроны.

Окисление металла на аноде и превращение его в ионы сопровождается переходом чистого металла из твердого электрода в раствор. Таким образом, при работе гальванического элемента всегда происходит разрушение анода, поэтому гальванический элемент считается одноразовым химическим источником тока (различные батарейки для карманных фонарей и переносной аппаратуры это подтверждают).

Величина максимального напряжения или электродвижущей силы (ЭДС) **ΔЕ** гальванического элемента определяется по выражению:

$$\Delta E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}},$$

где $E_{\text{катод}}$ и $E_{\text{анод}}$ — электродные потенциалы металлов, являющихся катодом и анодом соответственно.

Например, разобрать работу железо-серебрянного гальванического элемента, если известно, что $E^{o}_{Fe} = -0.44 \text{ B } \text{ и } E^{o}_{Ag} = 0.80 \text{ B}.$

Решение:

Из таблицы A.4 имеем: E°_{Fe} = -0,44 B; E°_{Ag} = +0,799 B. Ионы железа имеют в растворе заряд \mathbf{Fe}^{2+} а ионы серебра \mathbf{Ag}^{+} . Поэтому железо-серебряный гальванический элемент имеет схему

$$Fe^{0} | Fe^{2+} | | Ag^{+} | Ag^{0}.$$

Сравнивая электродные потенциалы данных металлов имеем

$$E_{Fe} = -0.44 \text{ B} < E_{Ag} = +0.80 \text{ B},$$

то есть железный электрод является анодом, а серебряный – катодом. Тогда

$$\Delta E = E_{Ag} - E_{Fe} = +0.80 - (-0.44) = 1.24 \text{ B}.$$

Анодный процесс: $Fe^0 - 2e = Fe^{2+}$ Катодный процесс: $Ag^+ + e = Ag^0$

В процессе работы данного гальванического элемента происходит разрушение анода, то есть в данном случае разрушается железный электрод.

4.2.1 Контрольные задания

- 1 Вычислите электродный потенциал меди в растворе соли $CuSO_4$ с молярной концентрацией равной 0,01 моль/л.
- 2 Вычислите ЭДС хромо-никелевого гальванического элемента при стандартных условиях. Составьте схему элемента и напишите электронные уравнения электродных процессов.
- 3 Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Pb^{+2}] = [Mg^{+2}] = 0,01$ моль/л.
- 4 Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженного в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Рассчитайте ЭДС элемента при концентрации растворов солей $[Zn^{+2}]=0,1$ моль/л, $[Fe^{+2}]=0,01$ моль/л.
- 5 Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению $Ni + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Ni(NO_3)_2 + Pb$. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС данного элемента, если $[Ni^{+2}]$ моль/л; $[Pb^{+2}]$ =0,0001 моль/л.
- 6 Составьте схему концентрационного элемента при $[Zn^{+2}]$ =0,01 моль/л у одного электрода и $[Zn^{+2}]$ =0,000001 моль/л у другого электрода. Укажите, какой из электродов будет анодом, какой катодом. Рассчитайте ЭДС элемента.
- 7 Составьте схему концентрационного элемента при $[Ag^+]=0,1$ моль\л у одного электрода и $[Ag^+]=0,001$ моль\л у другого электрода. Укажите, какой из электродов будет анодом, какой-катодом. Рассчитайте ЭДС элемента.
- 8 Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению: $Fe + 2Ag^+ \Leftrightarrow Fe^{+2} + 2Ag$. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Рассчитывайте ЭДС данного элемента, если $[Fe^{+2}]$ =0,01 моль/л, $[Ag^+]$ =0,001 моль/л.
- 9 В каком направлении перемещаются электроны при работе гальванического элемента, составленного по следующей схеме: Ni|NiSO₄|CuSO₄|Cu. Выразите электронными уравнениями процессы, протекающие на электродах. Рассчитайте ЭДС элемента при стандартных условиях.
- 10 Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является анодом, а в другом катодом. Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.
- 11 Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых алюминий является анодом, а в другом катодом. Напишите

электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.

- 12 В какой паре элементов Al-Zn или Al-Fe, следует ожидать наибольшей ЭДС и почему? Определите знаки электродов.
- 13 В какой паре элементов Ag-Cu или Ag-Al, следует ожидать наибольшей ЭДС и почему? Определите знаки электродов.
- 14 Напишите уравнения анодного и катодного процессов, протекающих на электродах данного гальванического элемента $Cd|Cd^{+2}||Cu^{+2}|Cu$. Рассчитайте ЭДС при $[Cd^{+2}]=0,01$ моль/л, $[Cu^{+2}]=2$ моль/л.
- 15 Напишите уравнения анодного и катодного процессов, протекающих на электродах данного гальванического элемента $Ag|Ag^+||Zn^{+2}|Zn$. Рассчитайте ЭДС при $[Ag^+]=0,1$ моль/л, $[Zn^{+2}]=2$ моль/л.
- 16 В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующих гальванических элементов:
- а) $Mg|Mg^{+2}||Pb^{+2}|Pb$, б) $Pb|Pb^{+}||Cu^{+2}|Cu$, если все растворы электролитов одномолярные. Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев? Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.
- 17 В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующих гальванических элементов:
- а) $Cu|Cu^{+2}||Ag^{+}|Ag$, б) $Fe|Fe^{+2}||Cu^{+2}||Cu$, если все растворы электролитов одномолярные? Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев? Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.
- 18 Можно ли составить такой гальванический элемент, во внешней цепи которого электроны перемещались бы от электрода с более положительным электродным потенциалом к электроду с более отрицательным потенциалом? Дайте мотивированный ответ.
- 19 Рассчитайте электродные потенциалы магния в растворе его соли, при концентрациях иона а) $[{\rm Mg}^{+2}]$ =0,1 моль/л, б) $[{\rm Mg}^{+2}]$ =0,01 моль/л.
- 20 Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.
- 21 Составьте схему, напишите электронные уравнения электронных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы солей с концентрацией $[\mathrm{Mg}^{+2}] = [\mathrm{Cd}^{+2}] = 1$ моль/л. Изменится ли величина ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л.
- 22 Составьте схему гальванического элемента, составленного из магниевого и медного электрода погруженных в растворы их солей с концентрацией $[Mg^{+2}]$ =0,001 моль/л, $[Cu^{+2}]$ =0,1 моль/л. Рассчитайте ЭДС элемента, напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.
- 23 Укажите два металла, которые могут быть использованы в качестве анода гальванического элемента с серебряным катодом. Составьте схемы этих элементов и выразите электронными уравнениями процессы, происходящие на электродах.
 - 24 В каком направлении перемещаются электроны при работе

гальванического элемента, составленного по следующей схеме: $Ni|NiSO_4||CuSO_4||Pt$. Выразите электронными уравнениями процессы, протекающие на электродах.

25 Напишите уравнения анодного и катодного процессов, протекающих на электродах данного гальванического элемента $Fe|Fe^{+2}||Cu^{+2}|Cu$. Рассчитайте ЭДС элемента при стандартных условиях и при концентрациях электролитов $[Fe^{+2}]=0,1$ моль/л, $[Cu^{+2}]=2$ моль/л.

4.3 Электролиз и законы электролиза

4.3.1 Общие условия протекания электролиза

Электролиз — это совокупность процессов, происходящих на поверхностях электродов, погруженных в раствор или расплав электролита, при пропускании через них электрического тока. При электролизе электрическая энергия от внешнего источника тока превращается в энергию окислительно-восстановительных реакций.

При электролизе внешний источник тока подключен к электродам – катоду и аноду: при этом к катоду подключен отрицательный полюс источника тока, а к аноду – положительный. Электроды погружаются в раствор или расплав электролита (рисунок 2).

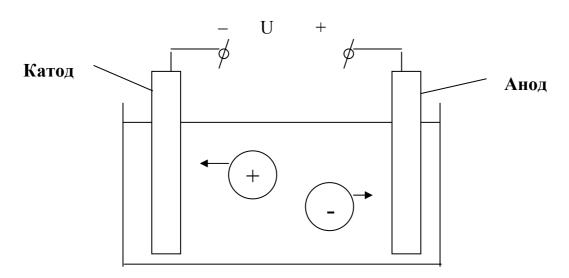


Рисунок 2 – Общая схема электролиза

Так как в растворах электролитов имеются ионы, то под действием внешнего электрического поля они движутся к противоположно заряженным электродам (положительные ионы-катионы движутся к катоду, а отрицательные ионы-анионы движутся к аноду) и на поверхности их окисляются (на аноде) или восстанавливаются (на катоде) до чистых (элементарных) веществ. Устройство, в котором происходит процесс электролиза называется электролизером.

4.3.2 Электролиз расплавов

Наиболее простым является электролиз расплавов электролитов, так как эта система содержит только ионы, образующиеся из молекул электролита.

Например, разобрать схему электролиза расплава NaCl.

Решение

При расплавлении NaCl происходит распад молекул на ионы, которые движутся в электролизере к соответствующим электродам

NaCl
$$ightarrow$$
 \underline{Na}^+ + \underline{Cl}^- на анод

На поверхности электродов будут протекать окислительновосстановительные реакции:

Катодный процесс:
$$Na^+ + 1e \rightarrow Na^0$$

Анодный процесс: $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$

То есть на катоде выделяется чистый натрий, а на аноде – газообразный чистый хлор. Суммарный процесс имеет вид

2NaCl
$$\xrightarrow{\text{электролиз}}$$
 2 Na⁰ + Cl₂⁰

4.3.3 Электролиз растворов

Электролиз растворов электролитов — более сложный процесс, так как помимо самого электролита в данной системе содержатся молекулы воды. Рассмотрим процессы, происходящие на поверхности инертных электродов, в этом случае.

Характер катодных процессов определяется величиной электродного потенциала того металла, ионы которого движутся к катоду.

1 Если E_{Me} < -1,6 В (а к таким металлам относятся Na, K, Ca, Mg, Al), то ион этого металла не может восстановиться на катоде, а вместо него восстанавливаются молекулы воды

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

а на катоде выделяется газообразный водород.

2 Если -1,6 В < E_{Me} < 0 В (к таким металлам относятся Zn, Fe, Sn, Cr, Ni, Pb), то на катоде одновременно восстанавливаются ионы металла и молекулы воды

$$Me^{n+} + ne \rightarrow Me^{0}$$

 $2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

то есть на катоде выделяется чистый металл и газообразный водород.

3. Если $E_{\text{Me}} > 0$ В (к таким металлам относятся Cu, Ag, Hg, Au), то на катоде выделяется чистый металл

$$Me^{n+} + ne \rightarrow Me^{0}$$
.

Характер анодных процессов определяется строением анионов (к ним относятся ионы кислотных остатков и ион ОН⁻), а также материалов, из которого изготовлен анод. В данном случае возможны следующие варианты:

1 Анионы простого строения (CI, Br, I, S^2) непосредственно окисляются на поверхности анода да чистого вещества.

Например,
$$2Cl^{-}$$
 − $2e \rightarrow Cl_2$.

2 Анионы сложного строения (кислородсодержащие ионы ${\rm SO_4}^{2\text{-}}$, ${\rm CO_3}^{2\text{-}}$, ${\rm PO_4}^{3\text{-}}$ и т.д.) на аноде не изменяются, а вместо них окисляются молекулы воды

$$2H_2O - 4e \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$$

и при этом выделяется газообразный кислород.

3 Если анод выполнен не из инертного (уголь, графит, платина) материала, то в процессе электролиза происходит окисление металла анода и переход ионов металла в раствор (то есть анод разрушается)

$$Me^0$$
 - $ne \rightarrow Me^{n+}$.

Таким образом, при электролизе растворов на катоде можно получить чистые металлы и (или) газообразный водород, на аноде - чистые неметаллы (галогены и серу) или газообразный кислород.

Например, разобрать схему электролиза водного раствора медного купороса CuSO₄.

Решение:

При растворении медного купороса в воде происходит распад соли на ионы, которые в электролизере направляются к противоположно заряженным электродам

$$CuSO_4 = Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$
 на катод на анод

Ион металла движется на катод, и так как $E^{o}_{Cu} > 0$ B, то на катоде

будет выделяться чистый металл (см. характер катодных процессов). Ион кислотного остатка движется на анод, а так как ион ${\rm SO_4}^{2^-}$ является сложным ионом, то на аноде будет в чистом виде выделяться газообразный кислород (см. характер анодных процессов). То есть на электродах будут протекать следующие реакции

Катодный процесс: $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$

Анодный процесс: $2H_2O - 4e \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+$,

Суммарный процесс выражается уравнением

$$CuSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Cu^0 + O_2 + H_2SO_4$$

4.3.4 Законы электролиза

Законы электролиза (иначе их называют законами Фарадея) позволяют количественно оценивать электрохимические превращения, протекающие в системе при электролизе расплавов или растворов.

І закон электролиза — масса превратившегося на электроде вещества прямо пропорциональна величине электрохимического эквивалента вещества и количеству пропущенного через систему электричества.

Электрохимический эквивалент определяется по формуле

$$k = m_{_{9KB}}/F = A/(nF),$$

где k - электрохимический эквивалент, г/(моль*кулон);

тын таквивалентная масса вещества, г/моль;

F – постоянная Фарадея, F = 96500 кулон;

А – атомная (мольная) масса вещества, превращающаяся на электроде;

n – заряд иона вещества или степень окисления (по модулю).

Количество электричества Q (в кулонах), прошедшего через систему, определяется по известной в курсе физике формуле

$$Q = It$$

где І – сила тока электролиза, А;

t – время электролиза, c.

Таким образом, полное математическое выражение для 1-го закона электролиза имеет вид

$$m = kQ = m_{_{9KB}} *I*t /*F)$$

или

$$m = A*I*t/(n*F).$$

Нетрудно определить, что если Q = F, то $m = A / n = m_{_{ЭКВ}}$, то есть физический смысл постоянной Фарадея F - это количество электричества, которое необходимо пропустить через систему при электролизе, чтобы на электроде выделилась масса вещества, равная его эквивалентной массе (F = 96500 кулон).

Пример — Определить массу вещества, которая выделится на аноде при электролизе раствора H_3PO_4 током 10A в течение 965 с.

Решение:

1 Рассмотрим схему электролиза раствора H_3PO_4 и определим вещество, которое будет выделяться на аноде при электролизе данного раствора:

$$H_3PO_4 \rightarrow \qquad \underline{3H}^+ + \qquad \underline{PO_4}^{3-}$$
 на катод на анод

Так как ион PO_4^{3-} является сложным анионом, то согласно характеру анодных процессов, на аноде будет выделяться газообразный кислород (атомная масса кислорода по таблице Д.И.Менделеева равна 16, степень окисления равна -2).

2 Определим массу выделившегося вещества, согласно 1-му закону электролиза

$$m = A*I*t/(n*F) = 16*10*965/(2*96500) = 0.8 r.$$

Ответ: на аноде выделится $0.8 \, \Gamma \, O_2$.

II закон электролиза — при последовательно включенных в электрическую цепь электродах, массы выделившихся при электролизе веществ относятся друг к другу, как их эквивалентные массы, то есть

$$m(1)/m(2) = m_{_{9KB}}(1)/m_{_{9KB}}(2),$$

где m(1) и m(2) – массы выделившихся на электродах веществ;

Из данного закона можно выделить очень важное **следствие**: массы веществ, выделившихся на катоде и аноде, при электролизе относятся друг к другу, как их эквивалентные массы, то есть

$$m(\kappa)/m(a) = m_{3\kappa B}(\kappa)/m_{3\kappa B}(a)$$

где $m(\kappa)$ и m(a) — массы выделившихся на катоде и аноде веществ; $m_{\scriptscriptstyle 9KB}(\kappa)$ и $m_{\scriptscriptstyle 9KB}(a)$ — эквивалентные массы этих веществ.

Применяя 2-ой закон электролиза, можно определить массу выделившегося на электроде вещества, если известна масса вещества, выделившаяся на другом электроде.

Пример — Определить массу выделившегося на катоде вещества при электролизе раствора K_2CO_3 , если на аноде при этом выделилось 4 г вещества.

Решение:

1 Определим вещества, выделяющиеся на электродах при электролизе раствора K_2CO_3

$${
m K_2CO_3} \ \ \, o \ \ \, {
m \underline{2K}^+} \ \ \, + \ \ \, {
m \underline{CO_3}^{2-}}$$
 на катод на анод

По характеру катодных и анодных процессов определяем, что на катоде выделяется газообразный водород H_2 , а на аноде - газообразный кислород O_2 .

2 Используем 2-ой закон электролиза для определения массы вещества, выделившегося на катоде:

$$m(\kappa)/m(a) = m_{_{3KB}}(\kappa)/m_{_{3KB}}(a)$$
, следовательно $m(H_2) = m_{_{3KB}}(H_2)*m(O_2)/m_{_{3KB}}(O_2)$.

Так как
$$m_{\text{экв}}(H_2) = A(H_2)/n(H_2) = 1/1 = 1_{\Gamma}/\text{моль}$$
 и $m_{\text{экв}}(O_2) = A(O_2)/n(O_2) = 16/2 = 8_{\Gamma}/\text{моль}$,

то имеем

$$m(H_2) = m_{_{9KB}}(H_2) * m(O_2) / m_{_{9KB}}(O_2) = 1*4/8 = 0.5 \text{ }\Gamma.$$

Ответ: на катоде выделилось $0,5 \, \Gamma \, H_2$.

4.3.5 Контрольные задания

No 1

- 1 Сколько разложится воды при пропускании через раствор серной кислоты тока 5 А в течение 1 часа?
- 2 Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора $ZnCl_2$.
- 3 Какой ион Cu^{+2} , Co^{+2} , Ca^{+2} из смеси восстанавливается первым? Все ли ионы можно восстановить из раствора путем электролиза? Ответ обоснуйте.

№2

1 Вычислите объем хлора (н. у.) выделенного при электролизе током 10 А в течение 0,5 г.

- 2 Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора КОН.
- 3 Какой ион Ni^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2} из смеси восстанавливается первым? Все ли ионы можно восстановить из раствора путем электролиза? Ответ обоснуйте.

№3.

- 1 Вычислите время, необходимое для выделения 0,01 кг Fe из раствора FeSO₄ током 10 A.
- 2 Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора $Fe(NO_3)_2$.
- 3 Какой ион Ag^{+2} , Pt^{+2} , Mn^{+2} из смеси восстанавливается первым? Все ли ионы можно восстановить из раствора путем электролиза? Ответ обоснуйте.

№4.

- 1 Через раствор едкого натрия пропускали ток силой 20 А. Определите время, необходимое для получения 0,12 м³ водорода; измеренного при нормальных условиях.
- 2 Магний получают электролизом расплавленного минерала KCl, $MgCl_2$, содержащего примесь соли железа. Почему следует обязательно очистить минерал от этой примеси?
- 3 В какой последовательности происходит выделение металлов при электролизе растворов солей AgNO₃, MnCl₂, CoSO₄. Ответ обоснуйте.

№5.

- 1 Определите ток в амперах, зная что при пропускании его в течение часа через раствор NaCl образовалось 20 г NaOH.
- 2 Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава MgCl₂.
- 3 При электролизе водных растворов каких солей на аноде будет происходить окисление молекул воды: K_2SO_4 , KCl, K_2S , K_3PO_4 . Ответ обоснуйте.

№6

- 1 Ток силой 0,8 А пропускали через раствор CuSO₄ в течение 30 мин. Определите количество меди, выделившейся на катоде.
- 2 Почему магний нельзя получить электролизом водного раствора его соли? Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора MgSO₄.
- 3 Укажите порядок восстановления ионов металлов на катоде из расплава солей: AlCl₃, CaCl₂, ZnCl₂.

№7

- 1 Сколько граммов воды разложится при электролизе раствора Na_2SO_4 при силе тока 7 A в течение 5 ч?
- 2 Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора NaNO₃.
- 3 В какой последовательности разряжаются ионы металлов на катоде при электролизе смеси расплава солей: MgCl₂, PbCl₂, KCl. Ответ обоснуйте.

Nº8

- 1 Определите количество серебра, выделившегося на катоде, если через раствор AgNO₃ пропускали в течение 2 часов ток силой 2 A.
- 2 Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава NiCl₂.
- 3 Какой ион Zn⁺², Na⁺, Sn⁺² из смеси восстанавливается первым? Все ли ионы можно восстановить из раствора путем электролиза? Ответ обоснуйте.

No9

- 1 Через водный раствор хлористого натрия пропускали ток силой 1 А в течение 2 часов. Определите количество выделившегося на аноде хлора.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора $SnCl_2$.
- 3 Какой ион Mn⁺², Sd⁺², Ca⁺² из смеси восстанавливается первым? Все ли ионы можно восстановить из раствора путем электролиза? Ответ обоснуйте.

No 10

- 1 Определите, какой силы ток нужно пропускать через раствор Na_2SO_4 в течение 30 мин, чтобы получить 500 см³ кислорода, измеренного при нормальных условиях.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора K_2SO_4 .
- 3 В какой последовательности разряжаются ионы металлов при электролизе смеси раствора солей: AuCl₃, CuCl₂, CrCl₃. Ответ обоснуйте.

№11

1 Через раствор едкого натра пропускали ток силой 40 А. Определите время, необходимое для получения 0,1 м³ кислорода, измеренного

- при нормальных условиях.
- 2 Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора $Pb(NO_3)_2$.
- 3 В какой последовательности происходит выделение металлов при электролизе растворов солей AgNO₃, MnCl₂, CoSO₄. Ответ обоснуйте.

№12

- 1 При электролизе раствора FeSO₄ был пропущен ток силой 5 A в течение 15 мин. Рассчитайте какое количество железа выделится на электроде.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава NaCl.
- 3 Какой ион Fe⁺², Co⁺², Be⁺² из смеси восстанавливается первым? Все ли ионы можно восстановить из раствора путем электролиза? Ответ обоснуйте.

№13

- 1 Ток силой 0,4 А пропускали через раствор серной кислоты в течение 20 мин. Определите объем выделившегося водорода, измеренного при нормальных условиях.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора $Al_2(SO_4)_3$.
- 3 В какой последовательности происходит выделение металлов при электролизе смеси растворов солей: CuSO₄, ZnSO₄, FeSO₄. Ответ обоснуйте.

№14

- 1 Ток силой 2,5 А проходя через раствор электролита, за 30 мин выделяет из раствора 2,77 г металла. Рассчитайте эквивалентную массу металла.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора соли CaCl₂.
- 3 В какой последовательности происходит выделение металлов при электролизе смеси расплава солей: NaCl, CrCl₃, AlCl₃. Ответ обоснуйте.

№15

- 1 Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе водного раствора $CuCl_2$, если пропускать ток силой 5 A в течение одного часа.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава соли $BaCl_2$.
- 3 Какой ион K^+ , Ag^+ , Ni^{+2} из смеси восстанавливается первым? Все ли

ионы можно восстановить из раствора путем электролиза? Ответ обоснуйте.

№16

- 1 При пропускании тока силой 2 А в течение 1 ч 14 мин 24 с через водный раствор хлорида металла (II) на одном из графитовых электродов выделилось 2,94 г металла. Чему равна атомная масса металла, если выход по току 100 %, и что это за металл?
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора CdSO₄.
- 3 Раствор содержит ионы Fe^{+2} , Ag^{+} , Bi^{+3} , в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы будут выделяться при электролизе. Ответ обоснуйте.

№17

- 1 При электролизе сульфата натрия получили при н. у. 448 л водорода. Рассчитайте время протекания электролиза, ели сила тока была 100 A.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава MgCl₂.
- 3 Раствор содержит ионы Ni⁺², Cu⁺, Pt⁺², в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы будут выделяться при электролизе. Ответ мотивируйте.

№18

- 1 Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 6,7 ч, в результате чего выделилось 5,6 л. кислорода, измеренного при н. у. Рассчитайте силу тока и количество осажденного цинка при выходе его по току 70 %.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора ZnCl₂.
- 3 Расплав содержит ионы Ca^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} . В какой последовательности эти ионы будут выделяться при электролизе. Ответ мотивируйте.

No19

- 1 Найти объем водорода, измеренного при нормальных условиях, который выделяется при пропускании тока силой 3 А в течение 1 ч через водный раствор H_2SO_4 .
- 2 Неочищенная медь содержит примеси серебра и цинка. Что произойдет с этими примесями при электролитическом рафинировании меди?
- 3 Какой ион Si^+ или Sn^{+2} обладает большими окислительными свойствами? Почему. Дайте мотивированный ответ.

Nº20

- 1 За 10 мин раствора платиновой соли ток силой 5 А выделил 1,517 г Pt. Рассчитайте эквивалентную массу платины.
- 2 Никел ь в ряду напряжения стоит до водорода. Объясните, почему возможно электролитическое выделение никеля из водных растворов его солей.
- 3 Какой ион Ca⁺² или Cu⁺² обладает большими окислительными свойствами? Дайте мотивированный ответ.

№21

- 1 Электролиз раствора проводили с нерастворимыми электродами при силе тока 2,68 A в течение часа. Составьте уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислите объем выделяющихся при н. у. веществ.
- 2 Составьте уравнение процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора NaNO₃.
- 3 В какой последовательности будут разряжаться ионы при электролизе раствора, содержащего ионы: Pb^{+2} , Ag^{+} , Cu^{+2} .

№22

- 1 Какую массу алюминия можно получить при электролизе расплава Al_2O_3 , если в течение одного часа пропускать ток силой 20000 A при выходе по току 85 %
- 2 Какие процессы протекают на электродах и какие вещества выделяются при электролизе раствора ZnCl₂.
- 3 При электролизе растворов каких солей на катоде восстанавливается металл: $CuCl_2$, $AlCl_3$, $AgNO_3$, $CaCl_2$.

Nº23

- 1 При рафинировании меди током 25 А выделяется за 4 часа 112 г меди. Рассчитайте выход металла по току.
- 2 Составьте схему электролиза раствора NaPO₄. Какие вещества выделяются на электродах.
- 3 Какой ион Zn^{+2} или Pb^{+2} обладает большими окислительными свойствами? Дайте мотивированный ответ.

№24

- 1 Сколько времени потребуется для полного разложения 2 молей воды током силой 2 A?
 - 2 Составьте схему электролиза водного раствора $Ca(NO_3)_2$.
- 3~B~ какой последовательности будут разряжаться ионы при электролизе расплава $ZnCl_2, FeCl_2, AlCl_3$.

- 1 Вычислите молекулярную массу эквивалента брома исходя из того, что при пропускании через раствор бромида тока силой 1,5 A в течение 10 мин 43 с на аноде выделяется 0,799 г брома.
- 2 Электролизу подвергаются растворы следующих солей: CaSO₄, NaCl, AlCl₃, CuCl₂. При электролизе какой соли на электродах выделяются кислород и водород. Составьте схему процессов.
 3 Какой ион Au⁺³, Cu⁺², Mg⁺² из смеси растворов восстанавливается
- 3 Какой ион Au⁺³, Cu⁺², Mg⁺² из смеси растворов восстанавливается первым? Все ли ионы можно восстановить из раствора путем электролиза. Ответ обоснуйте.

4.3.6 Лабораторная работа. Гальванический элемент. Электролиз

Цель работы: Ознакомится с процессами, протекающими на электродах гальванических элементов и при электролизе.

Опыт 1- Составление гальванического элемента и расчет его эдс

Составьте медно-цинковый гальванический элемент (ГЭ) используя растворы и металлические пластинки в качестве электродов. Соедините наружные концы пластинок с гальванометром, а растворы электролитическим мостиком.

Обнаружьте по отклонению стрелки прибора наличие тока в цепи. Запишите схему ГЭ, уравнения анодного и катодного процессов.

Рассчитайте значение электродного потенциала медного и цинкового полуэлементов при указанных концентрациях ионов в растворах. Рассчитайте эдс гальванического элемента.

Опыт 2- Определение полюсов источника постоянного тока

Смочите полоску фильтрованной бумаги (около 5 см длиной) раствором NaCl, добавив одну каплю фенолфталеина, положите на стеклянную пластинку. Концами проволочек от гальванического элемента прикоснитесь к полоске бумаги. У какого проводника (от какой пластинки?) наблюдается изменение окраски? Запишите какие процессы протекают? Какой электрод служит источником электронов?

Опыт 3 – Электролиз раствора солей

- 1 В электролизер (U-образную трубку) налейте раствор сульфата натрия и добавьте по одной капле фенолфталеина в оба конца трубки, опустите в электролизер проволочки от составленного вами гальванического элемента.
- $2~{\rm B}$ электролизер налейте раствор йодида калия, в оба конца трубочки добавьте по $2~{\rm kan}$ ли раствора крахмала и опустите концы проволочек от $\Gamma \Im$

Через 3-5 минут отметьте наблюдаемый эффект, установите, какой

электрод является анодом, какой — катодом в процессе электролиза. Составьте схемы процессов протекающих на электродах. Сделайте вывод о механизме процесса электролиза солей, образованных катионом активного металла и анионом кислородосодержащей кислоты (1) или бескислородной кислоты (2).

Опыт 4 — Практическое применение электролиза. Нанесение гальванического покрытия

Процесс электролиза можно использовать для нанесения гальванического покрытия на изделия с целью защиты их от коррозии.

В данном опыте используются медный, никелевый электроды и электролит состава:

Сульфат натрия добавлен для улучшения электропроводимости, борная кислота оказывает буферное действие, хлорид натрия препятствует образованию оксидной пленки на аноде.

Подготовка электродов:

- 1) медный электрод, служащий катодом, нужно отшлифовать наждачной бумагой, сняв с него нанесенное прежде покрытие и промыть водой;
- 2) обезжирить электрод, протерев кашицей из мела в щелочи, промыть водой;
- 3) для удаления оксидов протравите в 20 % растворе серной кислоты в течение 5 минут, промойте и протрите смесью мела и оксида кальция, снова промойте и осущите фильтровальной бумагой;
- 4) до начала электролиза электрод опустите в 3 % раствор серной кислоты;
- 5) перед проведением электролиза электрод промойте водой и осущите, укрепите электроды в электролизере;
- 6) подключив электролизер к источнику тока, наблюдайте изменения, проходящие в нем;

Режим электролиза: напряжение 9 В, сила тока 0,3 А, время электролиза 3-5 минут, расстояние между электродами 3 см.

Проведя электролиз, рассмотрите поверхность медного электрода, покрытого никелем.

Напишите уравнения процессов, протекающих при электролизе с растворимым анодом.

4.4 Электрохимическая коррозия металлов

4.4.1 Характеристика коррозионных процессов

Коррозия - это самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды.

По механизму протекания подразделяют химическую и электрохимическую коррозии.

Коррозионное разрушение металла происходит, в основном, за счет электрохимической коррозии (по некоторым оценкам - до 95% металла).

В результате коррозии чистый металл превращается в продукты коррозии - оксиды и некоторые другие соединения (хорошо знакомая Вам ржавчина), которые обладают малой механической прочностью.

В основе электрохимической коррозии лежит работа так называемого самопроизвольного гальванического элемента (коррозионного гальванического элемента).

Самопроизвольный гальванический элемент образуется всегда при контакте двух различных металлов, находящихся во влажном воздухе или в растворе электролита (соли, кислоты, щелочи и даже обыкновенная питьевая или техническая вода).

Самопроизвольный гальванический элемент отличается от обычного гальванического элемента следующими показателями:

- 1 В самопроизвольном гальваническом элементе внешняя электрическая цепь всегда замкнута, так как различные металлы находятся в непосредственном механическом (а, следовательно, и электрическом) контакте друг с другом.
- 2 В самопроизвольном гальваническом элементе различные металлы контактируют не с растворами своих солей, а с произвольным раствором, причем оба металла контактируют с одним и тем же электролитом.

Несмотря на, казалось бы, существенные отличия, работа самопроизвольного гальванического элемента не сильно отличается от работы обычного гальванического элемента. Самым важным в процессе электрохимической коррозии является то, что при этом всегда разрушается (корродирует или превращается в ржавчину) анод, входящий в состав самопроизвольного гальванического элемента. Вспомним, что анод в гальваническом элементе определяется при сравнении табличных значений электродных потенциалов металлов, составляющих данный гальванический элемент (анодом является металл с более отрицательным значением электродного потенциала).

Таким образом, если известно, что два различных металла (или сплава) находятся в контакте друг с другом и при этом находятся во влажном воздухе или в растворе электролита, то при этом всегда можно определить разрушаемый металл. Зная это, можно применить различные способы защиты этого метала от коррозионного разрушения.

Пример — При постройке водопровода латунный кран соединили механически (на резьбовом соединении) со стальной трубой. Какая часть конструкции будет подвергаться коррозионному разрушению при эксплуатации.

Решение

В нашем случае два различных металла (медный и железный сплавы) контактируют друг с другом и раствором электролита (водой), то есть образуется самопроизвольный гальванический элемент. Определим анод в данной системе, сравнив для этого табличные значения стандартных электродных потенциалов.

Из таблицы A.5 имеем $E^{o}(Fe) = -0.44 \text{ B и } E^{o}(Cu) = +0.34 \text{ B}.$

Так как $E^{o}(Fe) = -0.44 \text{ B} < E^{o}(Cu) = +0.34 \text{ B}$, то стальная труба в данном случае будет являться анодом, а латунный кран - катодом. В самопроизвольном гальваническом элементе разрушается анод, значит, коррозионному разрушению будет подвергаться стальная труба.

4.4.2 Вопросы для самоконтроля

- 1 Что такое электродный потенциал металлического электрода, почему он возникает именно на границе раздела фаз металл-раствор?
- 2 От каких факторов зависит величина электродного потенциала? Какое уравнение это показывает?
 - 3 Что называется гальваническим элементом, каково его устройство?
- 4 Какой электрод в гальваническом элементе называется анодом (катодом), какие процессы происходят на аноде (катоде)?
 - 5 Как определяется величина ЭДС гальванического элемента?
- 6 Какой из электродов гальванического элемента разрушается при работе гальванического элемента?
 - 7 Что такое электролиз, как он осуществляется практически?
- 8 Почему электролиз расплавов отличается от электролиза водных растворов электролитов?
- 9 От чего зависит характер катодных (анодных) процессов при электролизе растворов?
 - 10 Сформулируете 1-ый и 2-ой законы электролиза.
 - 11 Что такое электрохимический эквивалент вещества?
 - 12 Каков физический смысл постоянной Фарадея?
 - 13 Что такое коррозия металла?
 - 14 В чем причина электрохимической коррозии металла?

4.4.3 Контрольные задания

- 1 Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
- 2 Какое покрытие называется анодным. Приведите пример анодного покрытия железа и составьте электронные уравнения процессов, происходящих при коррозии в кислотной среде, когда нарушена целостность покрытия.
- 3 В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
- 4 В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую никелем. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интереснее? Ответ мотивируйте, составив уравнения соответствующих процессов.
- 5 Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой катодным? Составьте уравнения соответствующих процессов.
- 6 Какое покрытие металла называется катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для катодного покрытия железа. Составьте уравнения катодного и анодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью во влажном воздухе.
- 7 Железное изделие покрыли цинком. Какое это покрытие анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия в соляной кислоте.
- 8 Какое из покрытий, анодное или катодное эффективнее защищает покрываемый металл от коррозии? Составьте уравнения процессов, происходящих при коррозии в случае нарушения целостности: а) анодного, б) катодного покрытий.
- 9 В раствор электролита опущены: а) железная пластинка, б) железная пластинка, частично покрытая никелем. В каком случае процесс протекает интенсивнее? Дайте мотивированный ответ.
- 10 Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото не корродирует. Дайте мотивированный ответ. Напишите процессы протекающие при коррозии цинка.
- 11 Составьте уравнения процессов, происходящих при коррозии технического железа, погруженного: а) в воду, б) в раствор кислоты.
- 12 В раствор электролита опущена пластинка: а) меди, б) меди, частично покрытой оловом. В каком случае процесс коррозии протекает

интенсивнее? Дайте мотивированный ответ.

- 13 Почему при контактировании железных изделий с алюминиевыми, железные изделия подвергаются более интенсивной коррозии, хотя алюминий имеет меньшую величину стандартного потенциала.
- 14 Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе.
- 15 Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с pH=10 в контакте с воздухом? Напишите уравнения реакций протекающих процессов.
- 16 Возможна ли коррозия олова в водном растворе с pH=6 при контакте с воздухом. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?
- 17 Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите металлы, которые можно использовать для анодного и катодного покрытия железа во влажном воздухе.
- 18 Алюминий склепан с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если эти металлы попадут в кислую среду. Составьте схему гальванического элемента, образующегося при этом.
- 19 Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадет в щелочную среду. Ответ обоснуйте.
- 20 Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия в атмосфере промышленного района (влажный воздух содержит CO_2 , H_2O , SO_2 и др.). Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента.
- 21 Медь покрыта оловом. При нарушении оловянного покрытия работает гальванический элемент:

$$(-)$$
Sn | Sn⁺² | HCl | (Cu) H₂ | 2H⁺(+),

который дает ток силой 7,5 mA. Какая масса олова растворится и сколько литров водорода (н.у.) выделится на медном катоде за 25 мин?

- 22 Что называется электрохимической защитой? Объясните механизм электрохимической защиты металлов. Какие виды электрохимической защиты вы знаете?
- 23 Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако, при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Объясните это явление, составив уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.
- 24 Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного

процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе.

25 Почему железо, частично покрытое хромом коррозирует, хотя хром имеет более отрицательный электродный потенциал, чем железо? (На поверхности хрома имеется прочная оксидная пленка, значительно повышающая стандартный потенциал хрома. При контакте с электролитом образуется гальваническая пара (-) $Fe|H_2O$, O_2 /оксидная пленка (+), в которой железо, является анодом, подвергается коррозии.

4.4.4 Лабораторная работа. Коррозия металлов. Методы защиты от коррозии

Цель работы: Изучение условий возникновения коррозийных процессов и влияния различных факторов на скорость электрохимической коррозии.

Опыт 1 – Коррозия цинка при контакте с менее активным металлом

В U-образную трубку поместите гранулу цинка, налейте разбавленную соляную кислоту. Наблюдайте взаимодействие металла с кислотой. Выделяющийся водород покрывает пузырьками часть поверхности цинка. Напишите уравнение реакции.

Прикоснитесь к цинку медной проволочкой и понаблюдайте, что изменилось? На каком металле выделяется водород? Почему? Напишите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих на электродах Γ Э:

$Zn \mid HCl \mid Cu$

Сделайте вывод о влиянии на скорость коррозии образовавшиеся макрогальванопары.

Опыт 2 – Коррозия железа в различных средах

- В 4 пробирки налить по 1-2 мл следующих растворов:
- 1) дистиллированную воду с добавкой 2 капель H_2SO_4 (pH=2);
- 2) pacтвор NaCl (pH=7);
- 3) водопроводную воду (рН=8);
- 4) раствор NaCl с добавкой NaOH (рH=13).

В каждую пробирку добавьте по 2 капли раствора K_3 [Fe (CN)₆] – реактив на ион Fe^{2+} . Содержимое пробирок перемешайте и внесите по кусочку железной проволоки, зачищенной наждачной бумагой.

Через 5-7 минут наблюдайте изменения. Если коррозия протекает,

появившиеся в растворе ионы Fe^{2+} реагируют с реактивом, образуя синего цвета комплексные ионы $[Fe\ (CN)_6]^{3-}$.

$$Fe^{2+} + 2K_3[Fe (CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe (CN)_6]_2 \downarrow + 6K^+$$

Зеленоватый цвет раствора может быть результатом смешивания цветов раствора реактива и образовавшегося комплексного иона. Реакцию, протекающую в каждой пробирке, представьте анодным и катодным процессом в гальваническом элементе.

Опыт 3 – Коррозия оцинкованного и луженого железа

В две чашечки налить по 1-2 мл разбавленного раствора серной кислоты и по две капли раствора K_3 [Fe $(CN)_6$]. В одну бросить кусочек луженого железа, в другую оцинкованного (предварительно процарапанного). Через несколько минут наблюдается в одной из чашечек окрашивание раствора. Почему? Запишите схему коррозии в виде анодного и катодного процессов для обоих случаев.

Объясните, какое покрытие лучше защищает от коррозии.

Опыт 4 – Пассирование металлов окислителями

Налейте в пробирку 2-3 мл раствора соляной кислоты и опустите кусочек цинка. Наблюдайте на цинке выделение пузырьков газа. Обратите внимание на скорость выделения газа. Бросьте в пробирку несколько кристалликов бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Наблюдайте за выделением водорода. Отметьте, что произошло усиление или ослабление выделения газа? Как объяснить наблюдаемое изменение?

Опыт 5 — Использование ингибиторов для замедления скорости реакции

В две пробирки бросьте по одинаковому кусочку железной проволоки. В одну пробирку налейте 1-2 мл раствора ингибитора, выдержать 2-3 минуты в нем проволоку и слить раствор, затем в обе пробирки влить по 2 мл раствора С (NaCl) = 0,5 моль/л и по 1 капле раствора K_3 [Fe (CN)₆].

Какое наблюдение вы сделали? Объясните результат опыта. Сделайте вывод.

Список использованных источников

- **Глинка, Н. Л.** Общая химия / Н.Л. Глинка. М. : Интеграл–Пресс, 2002. 728 с.
- **Глинка, Н. Л.** Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. М.: Интеграл–Пресс, 2002. 240 с.
- **Коровин, Н. В.** Курс общей химии / Н.В. Коровин. М. : Высшая школа, 1981 431 с.
- **Коровин, Н. В.** Задачи и упражнения по общей химии / Н.В. Коровин. М. : Высшая школа, 2003. 255 с.
- **Романцева, Л. М.** Сб. задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. М. : Высшая школа, 1991 287 с.
- **Ахметов, Н. С.** Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. М.: Высшая школа, 2002. 743 с.
- **Ахметов, Н. С.** Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. М.: Высшая школа, 1999. 362 с.
- **Витинг**, Л. М. Задачи и упражнения по общей химии / Л. М. Витинг, Л. А. Резницкий. М. : МГУ, 1995. 219 с.
- **Гольбрайх, З. Е.** Сб. задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх. М.: Высшая школа, 1976. 215 с.
- **Кульман, А. Г.** Сб. задач по общей химии / А.Г. Кульман. М. : Высшая школа, 1975. 232 с.
- **Беляева, И. И.** Задачи и упражнения по общей и неорганической химии / И. И. Беляева, Е. И. Сутягин, В. Л. Шелепина. М. : Просвещение, 1989. 245 с.
- **Глинка, Н. Л.** Сб.задач и упражнений по химии / Н.Л. Глинка. Л. : Химия, 1984. 264 с.

Приложение А

(справочное)

Справочные данные

Таблица А.1– Название некоторых кислот и их солей

Кислота	Общее название солей	
Название	Формула	Оощее название солеи
Азотистая	HNO ₂	Нитриты
Азотная	HNO ₃	Нитраты
Бромоводородная	HBr	Бромиды
Дихромовая	H ₂ Cr ₂ O ₇	Дихроматы
Иодоводородная	НІ	Иодиды
Кремневая	H ₂ SiO ₃	Силикаты
Марганцовая	HMnO ₄	Перманганаты
Сероводородная	H_2S	Сульфиды
Серная	H ₂ SO ₄	Сульфаты
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	Тиосульфаты
Тиоциановодородная	HNCS	Тиоцианаты
Угольная	H ₂ CO ₃	Карбонаты
Уксусная	CH ₃ COOH	Ацетаты
Фосфорная	H ₃ PO ₄	Фосфаты
Фтороводородная	HF	Фториды
Хлороводородная (соляная)	HC1	Хлориды
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хлористая	HClO ₂	Хлориты
Хлорноватая	HClO ₃	Хлораты
Хлорная	HClO ₄	Перхлораты
Хромовая	H ₂ CrO ₄	Хроматы
Цианистоводородная	HCN	Цианиды

Таблица А.2 – Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Ионы	\mathbf{H}^{+}	NH ₄ ⁺	\mathbf{K}^{+}	Na ⁺	\mathbf{Ag}^{+}	Ba ⁺²	Ca^{+2}	${ m Mg}^{+2}$	$\mathbf{Z}\mathbf{n}^{+2}$	Cu ⁺²	${ m Hg}^{+2}$	\mathbf{Pb}^{+2}	Fe^{+2}	Fe ⁺³	Al^{+3}	Cr^{+3}
OH-		P	P	P	_	P	M	M	Н	Н	_	Н	Н	Н	Н	Н
F ⁻	P	P	P	P	P	M	Н	Н	M	Н	_	Н	Н	Н	M	Н
Cl	P	P	P	P	Н	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P
Br	P	P	P	P	Н	P	P	P	P	P	M	M	P	P	P	P
I-	P	P	P	P	Н	P	P	P	P	P	Н	Н	P	P	P	P
S ⁻²	P	_	P	P	Н	P	M	Н	Н	Н	Н	Н	Н	_	_	_
SO ₃ -2	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	_	_	_
SO ₄ -2	P	P	P	P	M	Н	M	P	P	P	P	Н	P	P	P	P
NO ₃	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CO ₃ -2	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	_	_
SiO ₃ -2	Н	_	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	_	Н	Н	Н	Н	Н
PO ₄ -3	P	P	P	P	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH ₃ COO	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P

Р – растворимые (более 10 г в 100 г воды);

М – малорастворимые (от 10 до 1 г в 100 г воды);

Н – нерастворимые (меньше 1 г в 100 г воды);

прочерк – разлагаются водой или не существуют

Таблица А.3 – Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при температуре 25 °C

Вещество	K _д	Вещество	$K_{_{\mathcal{I}}}$			
НСООН	K=1,77·10 ⁻⁴	$\mathrm{H_{3}PO_{4}}$	$K_1 = 7.5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6.31 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1.3 \cdot 10^{-12}$			
CH ₃ COOH	K=1,75·10 ⁻⁵	HAlO ₂	K=6·10 ⁻¹³			
HCN	K=7,9·10 ⁻¹⁰	H_3BO_4	$K_1 = 5.8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1.8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1.6 \cdot 10^{-14}$			
H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	H ₂ O	K ₁ =1,8·10 ⁻¹⁶			
HF	K=6,61·10 ⁻⁴	NH ₃ H ₂ O	K=1,79·10 ⁻⁵			
HNO_2^*	K=4·10 ⁻⁴	$Al(OH)_3$	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$			
H ₂ SO ₃	$K_1 = 1.7 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6.3 \cdot 10^{-8}$	Zn(OH) ₂	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$			
H_2S	$K_1 = 1, 1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$	Cd(OH) ₂ **	$K_2 = 5.10^{-3}$			
H ₂ SiO ₃	$K_1 = 1, 3 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH) ₃	$K_3 = 1.10^{-10}$			
Fe(OH) ₂	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$	AgOH	K=1,1·10 ⁻⁴			
Fe(OH) ₃	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$	Pb(OH) ₂	$K_1 = 9.6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$			
Cu(OH) ₂	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$					
Ni(OH) ₂	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$					
^к определены при 18 °C						
** определены при 30 °C						

Таблица A.4 – Константы нестойкости некоторых комплексных ионов при указанных температурах

Комплексный	t, °C	$K_{_{\scriptscriptstyle \mathrm{H}}}$	Комплексный	t, °C	К,
ИОН	i, C	IV _H	ион		IV _H
1	2	3	4	5	6
$[AgEn]^{+}$	20	2,0.10-5	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	25	1.10-31
$[AgCl_2]^-$	25	1,76·10 ⁻⁵	$[HgCl_4]^{2-}$	25	8,5·10 ⁻¹⁶
$\left[Ag(NH_3)_2 \right]^+$	30	9,3·10 ⁻⁸	$\left[Hg(NH_3)_4 \right]^{2+}$	22	5,3·10 ⁻²⁰
$[AgBr_2]^-$	25	7,8·10 ⁻⁸	$[HgBr_4]^{2-}$	25	1.10-21
[AgEDTA] ³⁻	20	4,8·10 ⁻⁸	$[HgI_4]^{2-}$	25	1,48·10 ⁻³⁰
	20	2,5·10 ⁻¹⁴	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	25	4.10-12
$[Ag(CN)_2]^-$	18	8·10 ⁻²²	[MgEDTA] ²⁻	20	2,4·10 ⁻⁹
[CaEDTA] ²⁻	20	2,58·10 ⁻¹¹	$\left[Ni(NH_3)_4\right]^{2+}$	25	1,12·10 ⁻⁸
$\left[\operatorname{Cd}(\operatorname{En})_{2}\right]^{2+}$	25	6.10-11	$[Ni(En)_2]^{2+}$	25	8,32·10 ⁻¹⁵
$\left[Cd(NH_3)_4 \right]^{2+}$	25	$7,56\cdot10^{-8}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	25	1,8·10 ⁻¹⁴
[CdEDTA] ²⁻	20	$3,3\cdot10^{-17}$	[NiEDTA] ²⁻	20	3,54·10 ⁻¹⁹
$\left[Cd(CN)_{4}\right] ^{2-}$	25	1,41·10 ⁻¹⁹	$[PbBr_4]^{2-}$	25	1.10-3
$\left[Cd(NH_3)_4 \right]^{2+}$	30	2,8·10 ⁻⁶	[PbI ₃] ⁻	25	2,22·10 ⁻⁵
$\left[\operatorname{Cu}(\operatorname{P_2O_7})_2\right]^{6-}$	25	1,0.10-9	$\left[\operatorname{Zn}(\operatorname{NH}_3)_4\right]^{2+}$	30	3,46·10 ⁻¹⁰
[CuEDTA] ²⁻	20	1,6·10 ⁻¹⁹	$\left[\operatorname{Zn}(\operatorname{En})_{2}\right]^{2+}$	25	8,5·10 ⁻¹²
$\left[\operatorname{Cu}(\operatorname{En})_{2}\right]^{2+}$	25	7,41·10 ⁻²¹	$\left[\operatorname{Zn}(\operatorname{OH})_{4}\right]^{2-}$	25	3,6·10 ⁻¹⁶
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	25	9,6·10 ⁻²⁹	$\left[\operatorname{Zn}(\operatorname{CN})_{_4}\right]^{_2-}$	18	1,3·10 ⁻¹⁷
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	25	1,0 ⁻²⁴	[ZnEDTA] ²⁻	20	3,2·10 ⁻¹⁷

Примечание – En – этилендиамин $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$;

EDTA — этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон); $(HCOO-CH)_2 = N-CH_2-N = (CH_2-COOH)_2$

Таблица A.5- Стандартные относительные электродные потенциалы металлов

N	Электродная реакция	E°, B
Π/Π	электроднал реакция	Ξ, Ξ
1	$K^+ + \bar{e} \ll K^\circ$	-2,93
2	$Ca^{2+} + 2\bar{e} \iff Ca^{\circ}$	-2,87
3	$Na^+ + \bar{e} \ll Na^\circ$	-2,71
4	$Mg^{2+} + 2\bar{e} \ll Mg^{\circ}$	-2,36
5	$Al^{3+} + 3\bar{e} \iff Al^{\circ}$	-1,62
6	$Ti^{2+} + 2\bar{e} \iff Ti^{\circ}$	-1,628
7	$Zn^{2+} + 2\bar{e} \iff Zn^{\circ}$	-0,763
8	$Cr^{3+} + 3\bar{e} \iff Cr^{\circ}$	-0,744
9	$Fe^{2+} + 2\bar{e} \iff Fe^{\circ}$	-0,44
10	$Ni^{2+} + 2\bar{e} \iff Ni^{\circ}$	-0,25
11	$\mathrm{Sn}^{2+} + 2\bar{\mathrm{e}} \iff \mathrm{Sn}^{\circ}$	-0,136
12	$Pb^{2+} + 2\bar{e} \iff Pb^{\circ}$	-0,126
13	$2H^+ + 2\bar{e} \iff H_2^\circ$	0,00
14	$Cu^{2+} + 2\bar{e} \iff Cu^{\circ}$	+0,337
16	$Hg^{2+} + 2\bar{e} \iff Hg^{\circ}$	+0,788
17	$Ag^+ + \bar{e} \iff Ag^\circ$	+0,799
18	$Au^{3+} + 3\bar{e} \iff Au^{\circ}$	+1,69