

546
Р-29

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

УРАЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАЙНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

Кафедра общей и неорганической химии

С. В. Смирнов
Г. И. Балдуева
В. П. Середа
Л. В. Демидова

РАСТВОРЫ. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Методические указания к УИР:
учебной игре специальностей
0896, 0908, 0904, 0905

Читальный
зал № 1

Свердловск
1987

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемые материалы являются продолжением изданных в 1986 г. методических указаний по способам выражения состава растворов и предназначены для организации УИРС при рассмотрении ионных равновесий в гомогенных и гетерогенных водных системах. Данные методические указания охватывают следующие разделы: ионные реакции обмена, гидролиз солей, произведение растворимости. Теоретический материал, требующийся для выполнения УИРС, достаточно хорошо освещен в учебной литературе, поэтому в методических указаниях в сжатой форме изложены лишь основные положения, которые требуют запоминания, а также примеры рассмотрения конкретных химических процессов. При этом предполагается, что студенты самостоятельно изучают указанные разделы курса по учебникам и учебным пособиям перед выполнением УИРС.

Предлагаемые студентам задания рассчитаны на развитие навыков самостоятельной работы при проведении реакций в растворах электролитов и умение анализировать протекающие при этом процессы. Студентам предлагается связать закономерности смещения ионных равновесий в растворах сильных и слабых электролитов с особенностями строения химических соединений с точки зрения химических связей между составляющими их атомами. Универсальной теории, объясняющей способность диссоциировать на ионы разных по химической природе веществ, в настоящее время не существует. В методических указаниях в качестве общего подхода при интерпретации результатов предлагается использовать представления о полярности ковалентных связей: с ростом полярности связи увеличивается способность соединений диссоциировать в водных растворах на ионы. Ионная связь рассматривается как предельный случай полярной ковалентной связи. Соединения с ионной связью (ионные кристаллы) являются всегда сильными электролитами. Для некоторых классов неорганических соединений в методических указаниях приводятся эмпирические правила и закономерности, позволяющие оценивать силу электролитов, основанные на представлениях о полярности ковалентной связи и полярируемости атомов в соединениях.

В пятом разделе приводится описание учебной игры на тему "Классы неорганических соединений", которая может быть проведена непосредственно перед УИРС вместо семинара или коллоквиума по теме. Эта игра развивает навыки оценки возможности протекания ионообменных реакций в растворах электролитов: Студенты, выполняющие эту часть "игры", как правило, успешно справляются с написанием уравнений химических реакций. Эти реакции выбраны с учетом будущей специальности студентов.

Методические указания предназначены для студент химико-технологического факультета очной и заочной форм обучения и могут быть использованы и студентами нехимических специальностей при изучении и закреплении практического материала по темам "Классы неорганических соединений" и "Реакции ионного обмена".

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В соответствии с теорией электролитической диссоциации реакции в водных растворах электролитов протекают между ионами. Если в процессе реакций, протекающих в растворах, не происходит изменения степени окисления элементов, то их относят к реакциям ионного обмена и изображают в виде ионных уравнений.

Обионные реакции в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов, приводящем к образованию мало-растворимых веществ (осадка или газов) или молекул слабых электролитов. При состязании ионных реакций все вещества, являющиеся слабыми электролитами, выпадающие в осадок или выделяющиеся в виде газа, записываются в виде молекул. В частности, к слабым электролитам относятся:

- большинство органических кислот;
- некоторые минеральные кислоты, такие как угольная $\text{-H}_2\text{CO}_3$, сероводородная $\text{-H}_2\text{S}$, циановодородная -HCN , азотистая -HNO_2 , кремниевая $\text{-H}_2\text{SiO}_3$, борная $\text{-H}_3\text{BO}_3$, хлорноватистая -HClO , мышьяковистая $\text{-H}_3\text{AsO}_3$ и мышьяковая $\text{-H}_3\text{AsO}_4$ и др.
- нерастворимые гидроксиды металлов, гидроксид аммония $\text{-NH}_4\text{OH}$;
- вода.

Сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записываются в виде ионов. К сильным электролитам, в частности, относятся:

- большинство солей, за исключением CdCl_2 , HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и некоторых других;
- большинство минеральных кислот, например, серная $\text{-H}_2\text{SO}_4$, азотная -HNO_3 , соляная -HCl , бромоводородная -HBr , йодоводородная -HI , хлорная -HClO_4 ;
- гидроксиды щелочных, щелочно-земельных и ряда других металлов (Ca, Sr и др.)

Существуют эмпирические правила, позволяющие оценить силу некоторых кислот.

Для бескислородных кислот решающим фактором, как правило, является электроотрицательность центрального атома - при ее

увеличении растет значение первой константы диссоциации слабой кислоты (K_1):

$\text{HCN} - 10^{-10}$, $\text{H}_2\text{S} - 10^{-7}$, $\text{HN}_3 - 10^{-5}$, $\text{HF} - 10^{-3}$, что является следствием увеличения полярности ковалентной связи атома водорода. В то же время в ряду однотипных кислот решающее влияние на полярность ковалентной связи с участием водорода может оказывать соотношение размеров атомов. Так, в ряду HF , HCl , HBr , и HI электроотрицательность галогена уменьшается, а способность кислоты к диссоциации увеличивается вследствие увеличения радиуса галогена. Аналогично для двухосновных кислот р-элементов VI группы константа диссоциации увеличивается с ростом радиусов атомов: $\text{H}_2\text{S} - 10^{-7}$, $\text{H}_2\text{Se} - 10^{-4}$, $\text{H}_2\text{Te} - 10^{-3}$.

В случае кислородсодержащих кислот существует эмпирическое правило, в соответствии с которым значение первой константы диссоциации связано с количеством атомов кислорода в молекуле кислоты, которые не имеют непосредственной связи с водородом. Очень слабыми кислотами являются такие, в которых все атомы кислорода связаны с соответствующими атомами водорода ($K_1 \leq 10^{-7}$). При увеличении числа атомов кислорода в молекуле сила ~~кислот~~ ^{кислот} возрастает вследствие взаимного влияния электроотрицательных кислородных атомов на полярность ковалентной связи кислород - водород (таблица).

Зависимость силы кислородсодержащих кислот от числа атомов кислорода в молекуле

Кислота		Число атомов кислорода, не связанных с водородом	K_1
онла	формула		
1	2	3	4
Слабая	H_3AsO_3	0	10^{-10}
	HBrO		10^{-9}
	HClO		10^{-8}
Средняя	HNO_2	1	10^{-3}
	HCO_2		10^{-2}
	H_2SO_3		10^{-2}

Окончание таблицы

1	2	3	4
Сильная	HNO_3	2	10
	HClO_3		10
	H_2SO_4		10^3
Очень сильная	HClO_4	8	10^{10}

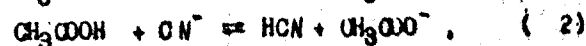
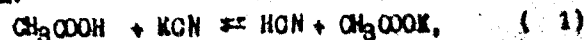
1.1. Условия смещения равновесия в гомогенных реакциях

Реакции, протекающие в гомогенных системах, имеют большое значение, в частности, в аналитической химии при количественном определении веществ, титрование которых сопровождается образованием водорастворимых соединений.

1.1.1. Равновесие смещается в сторону образования слабого электролита.

Реакции между сильными электролитами, приводящие к образованию слабых электролитов, протекают практически до конца. Если среди исходных веществ и продуктов реакции содержатся слабые электролиты, то в растворе устанавливается термодинамическое равновесие.

Равновесие в растворах слабых электролитов будет смещено в сторону соединения, для которого меньше концентрация одноименных ионов, определяемая константой электролитической диссоциации. Например, при обработке раствора уксусной кислоты ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$) цианидом калия будет происходить образование более слабой синильной кислоты ($K = 7 \cdot 10^{-10}$) [1]. В молекулярном и ионном видах эта реакция записывается следующим образом:



Равновесие (2) можно сместить вправо, увеличив концентрацию CN^- , или в обратную сторону, добавив в раствор сильный электролит, дающий избыточное количество CH_3COO^- .

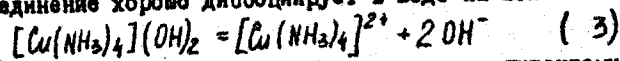
Частным случаем реакций с участием слабых электролитов являются реакции нейтрализации, приводящие к образованию малодиссоциированных молекул воды.

1.1.2. Равновесие смещается в сторону образования комплексных соединений.

Комплексные соединения - электролиты - состоят из внешней и внутренней сферы.

Например, $[Cu(NH_3)_4] SO_4$
 внутренняя сфера внешняя сфера

Связь между внешней и внутренней сферой ионная, поэтому это соединение хорошо диссоциирует в воде на ионы:



Связь между ионом - комплексообразователем и лигандами во внутренней сфере (в комплексном ионе) донорно - акцепторная, т.е. ковалентная. Поэтому комплексный ион ведет себя как слабый электролит, диссоциируя по ступеням.

Константа нестойкости комплексного иона

$$K_{н} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 2 \cdot 10^{-18} \quad (4)$$

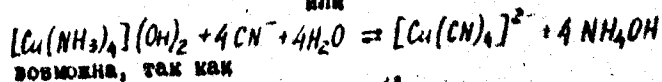
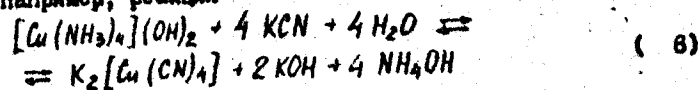
соответствует суммарному процессу его диссоциации:



Чем слабее электролит, тем устойчивее комплексный ион, т.е. чем меньше константа нестойкости, тем слабее комплексный ион.

Реакция всегда протекает в сторону образования более слабого электролита.

Например, реакция



$$K_{н} [Cu(NH_3)_4]^{2+} = 2 \cdot 10^{-18}, \text{ а}$$

$$K_{н} [Cu(CN)_4]^{2-} = 5 \cdot 10^{-31}$$

В реакции (6) наряду с комплексным ионом образуется слабый электролит-гидроксид аммония, что еще больше смещает её равновесие вправо.

1.2. Условия смещения равновесий в гетерогенных реакциях

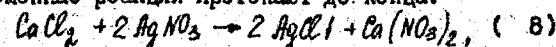
Системы, в которых выделяются газообразные вещества или осадки, относятся к гетерогенным. В этом случае продукты взаимодействия выводятся из системы и в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие смещается вправо, т.е. реакции идут необратимо, до конца.

1.2.1. Равновесие смещается в сторону образования газообразного соединения (или неустойчивого электролита, разлагающегося с выделением газа - H_2CO_3, H_2SO_3, NH_4OH и т.п.). Если газообразные вещества удаляются из сферы реакции, то равновесие не достигается и реакция протекает до конца.

Например, в щелочной среде равновесие (6) установиться не может вследствие выделения аммиака по реакции:



1.2.2. Равновесие смещается в сторону образования кристаллического или аморфного осадка. Осадок может быть отделен от маточного раствора фильтрованием, поэтому считается, что такие ионообменные реакции протекают до конца.



Растворы, находящиеся в равновесии с осадком какого-либо соединения, называются насыщенными по этому соединению. Гетерогенное равновесие насыщенных растворов характеризуется произведением растворимости, более подробно о котором говорится в разделе 2.

Рассмотренные в п.п. 1.1.1., 1.1.2., 1.2.1. и 1.2.2. четыре условия протекания реакций ионного обмена не исчерпывают всех возможных взаимодействий в растворах. На практике встречаются случаи с одновременным присутствием в реагирующих системах слабых электролитов, комплексных солей, газов или осадков как среди исходных веществ, так и в составе продуктов реакций.

Часто анализ смещения ионных равновесий затруднен вследствие протекающих в растворах процессов гидролиза, которые рассмотрены в разделе 3.

Вопросы самопроверки

1. Укажите четыре случая протекания ионных реакций обмена в гомогенных и гетерогенных растворах электролитов.

2. Почему происходит растворение гидроксида алюминия в растворах серной кислоты и едкого натра? Баллианта в молекулярном и ионном видах эти уравнения реакций.

3. Запишите выражения первой (K_1) и второй (K_2) констант электролитической диссоциации угольной кислоты. Какая из этих констант имеет меньшее значение? Как (по какой степени) протекает гидролиз H_2CO_3 при обычных условиях?

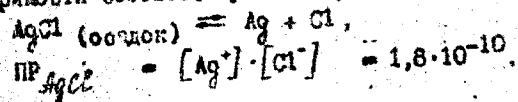
4. Составьте молекулярные и ионные уравнения образования в средние соли гидрокарбоната кальция - $CaHCO_3$ и гидросульфата алюминия - $Al(OH)SO_4$.

Перед составлением ионных уравнений повторить, как диссоциируют кислые и основные соли.

2. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ

2.1. Произведение растворимости

Произведением растворимости IP называется константа гетерогенного равновесия, связывающая равновесные концентрации ионов, из которых состоят малорастворимые осадки, в насыщенных водных растворах. Произведение равновесных концентраций их ионов в степени стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть величина постоянная. Например, для малорастворимого хлорида серебра произведение растворимости соответствует гетерогенному равновесию:

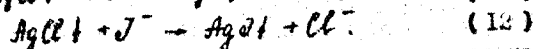
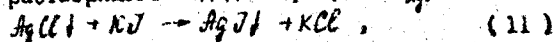


Условием образования осадка при реакциях ионного обмена является неравенство: произведение активностей "a" (в приближенных расчетах можно использовать молярные концентрации или молярность ионов) в реакционной системе должно быть больше произведения растворимости.

Так, реакция будет протекать, если при сливании растворов хлорида кальция и нитрата серебра выполняется условие:

$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} > 1,8 \cdot 10^{-10}$, в аналитической химии осаднение считается полным, если концентрация иона в растворе менее 10^{-6} и.

При добавлении к насыщенному раствору $AgCl$ йодида калия происходит смещение гетерогенного равновесия в сторону образования менее растворимого йодида серебра ($IP_{AgI} = 8,3 \cdot 10^{-17}$):

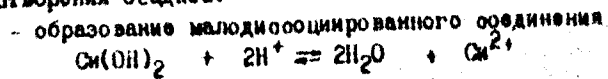


При определенных условиях гетерогенное равновесие может смещаться в обратном направлении, т.е. в направлении образования более растворимого соединения. Например, менее растворимый сульфат бария ($IP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) можно перевести в карбонат ($IP_{BaCO_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$), если концентрация карбонат-ионов будет превышать концентрацию сульфат-ионов более чем в 50 раз (т.к. $IP_{BaCO_3} / IP_{BaSO_4} \sim 50$). В лабораторной практике эта реакция протекает при кипячении сульфата бария в близком к насыщенному раствору соды:

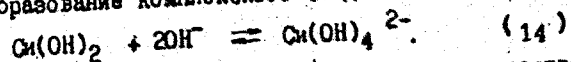


2.2. Реакции с растворением осадков

Если в гетерогенных реакциях участвуют слабые электролиты или комплексные соединения, то условия образования осадка или, наоборот, его растворения определяются соотношением равновесных концентраций одноименных ионов с учетом константы диссоциации, константы нестойкости или произведения растворимости соответственно. Общее правило для растворения осадка противоположно условию его образования: осадок растворяется, если произведение активностей ионов, образующихся при диссоциации слабого электролита или комплекса меньше значения его произведения растворимости. Примерами, иллюстрирующими это правило, могут служить следующие реакции растворения осадков:



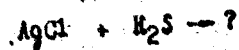
- образование комплексного соединения



Реакция (14) протекает в концентрированном растворе щелочи. Если в растворах содержатся сильные электролиты, не содержащие общих ионов с реагирующими веществами, то наблюдается уменьшение активности взаимодействующих ионов, которое может быть рассчитано с учетом ионной силы раствора через коэффициенты активности. Уменьшение активности взаимодействующих веществ при увеличении ионной силы растворов приводит к тому, что условия образования или растворения осадков выполняются при более высоких концентрациях ионов в растворе. Явление увеличения растворимости соли в присутствии сильных электролитов, не содержащих с ней одноименных ионов, носит название "солевого эффекта".

Вопросы для самопроверки

1. Что такое ПР?
2. Сформулируйте условие образования осадка при осливании растворов электролитов.
3. В каких случаях осадок в насыщенном растворе может растворяться?
4. Путем сравнения ПР AgCl и ПР Ag_2S (прил.3) установите, возможна ли реакция:



9. ГИДРОЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Гидролизом называются реакции обменного разложения между водой и соответствующими соединениями. Гидролизу подвергаются соли, образованные:

- слабыми кислотами и сильными основаниями,
- слабыми основаниями и сильными кислотами,
- слабыми кислотами и слабыми основаниями.

Количественной характеристикой гидролиза солей является константа гидролиза K_T . Константа гидролиза соли может быть рассчитана, если известны константы диссоциации соответствующих слабых кислот или оснований:

$$K_T = \frac{K_B}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}} \quad (15)$$

где $K_B = 10^{-14}$ - ионное произведение воды, а $K_{\text{кисл.}}$ и $K_{\text{осн.}}$ -

константы диссоциации соответствующих слабой кислоты или основания по последней ступени. Зная константу гидролиза и молярную концентрацию, можно вычислить степень гидролиза, т.е. отношение количества молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу ее молекул. В отличие от K_T , которая зависит только от температуры, природы соли, степень гидролиза является функцией концентрации, при этом справедлив закон разведения Оствальда. В соответствии с законом разбавления Оствальда степень диссоциации слабого электролита равна

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_B}{C}} \quad (16)$$

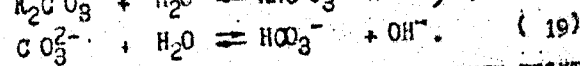
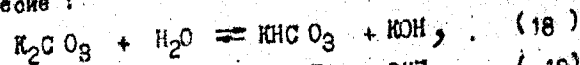
где K_B - константа диссоциации слабого электролита.

Аналогично степень гидролиза

$$h = \sqrt{\frac{K_T}{C}} \quad (17)$$

где K_T - константа гидролиза, C - молярная концентрация соли.

Рассмотрим некоторые примеры валентных и молекулярных уравнений гидролиза, расчетов K_T и h . В водном растворе карбоната калия (поташа) устанавливается равновесие:



Вторая ступень гидролиза при обычных условиях практически не протекает, поскольку HC O_3^- ($K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$) более слабый электролит по сравнению с H_2CO_3 ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$). Поэтому

$$K_T = \frac{K_B}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

Вторую ступень гидролиза следует принимать во внимание при сильном разбавлении или при нагревании раствора. Для используемых обычно в лаборатории растворов степень гидролиза можно рассчитать по формуле (17), пользуясь определением (16). Так, из уравнения (18) следует, что концентрация ионов OH^-

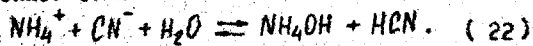
равна концентрации подвергшихся гидролизу ионов CO_3^{2-} , т.е. концентрации прогидролизованной соли, поэтому в соответствии с определением степени гидролиза имеем:

$$h = \frac{[\text{OH}^-]}{c}, \quad (20)$$

зная h и c из (20), определяют $[\text{OH}^-]$; отсюда рассчитывают pH раствора:

$$\text{pH} = 14 - \lg[\text{OH}^-]. \quad (21)$$

При гидролизе по аниону слабой кислоты pH раствора смещается в щелочную область (выше 7); при гидролизе по катиону слабого основания - в кислую область (ниже 7); если же соль образована слабой кислотой и основанием, например NH_4CN , для определения характера раствора необходимо сравнить константы диссоциации кислоты и основания (взяты для последней ступени диссоциации), которые образуются при гидролизе соли:



Поскольку циановодородная кислота более слабый электролит ($K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$) по сравнению с гидроксидом аммония ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$), то раствор цианида аммония имеет слабощелочную реакцию. Следует иметь в виду, что применение формулы (20) в этом случае невозможно, и концентрацию гидроксид-ионов следует искать, пользуясь выражением константы гидролиза и ее значением, рассчитанным в соответствии с (15).

Если гидролизу подвергается катион соли, соответствующий слабому основанию, то степень гидролиза и pH раствора рассчитывают по формулам:

$$h = \frac{[\text{H}^+]}{c}, \quad (23)$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (24)$$

Вопросы для самопроверки

1. Что такое гидролиз?
2. В каких случаях возможен гидролиз солей?
3. Что такое степень и константа гидролиза?
4. От каких факторов зависит степень гидролиза?

5. Рассчитайте степень и биэквивалентные уровни первой степени гидролиза солей:

- а) сульфата натрия; б) сульфата калия; в) сульфата алюминия. Обязательно укажите гидролиз каждой из этих солей? г) сульфата аммония; д) степень гидролиза и pH при комнатной температуре $0,01 \text{ M NH}_4\text{Cl}$.

4. ЗАДАНИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

Задание 1. Исследование полноты протекания реакции ионного обмена

Реакции ионного обмена нашли применение в разнообразных химических технологиях. Например, при очистке технологических и сточных растворов от примесей ряд компонентов переводят в осадок, который легко отфильтровать. При химической переработке древесины часто используется серная кислота, нейтрализация которой известью приводит к кристаллизации сульфата кальция (гипса) и преждевременному выходу из строя оборудования. В этом случае возникает задача предотвращения массовой кристаллизации на стенках оборудования. При этом целесообразно изменить процесс, предотвратив образование осадка сульфатов, или использовать другие реагенты.

Таким образом, умение объяснить и предсказать направление ионного обмена позволяет эффективно управлять технологическими процессами и создавать более рациональные технологии. Сила электролитов, в свою очередь, является одной из характеристик веществ. Для водных растворов важным свойством является способность соединения с ионной или сильно полярной ковалентной связью. С увеличением ковалентности связей их способность диссоциировать в таких полярных растворителях, как вода, резко падает.

Задание 1.1.

Используя таблицу растворимости и приведенные составы, составьте не менее двух уравнений реакций, в результате которых протекает реакция ионного обмена в растворе Вашей соли без образования осадков или газов.

Приведите опыт, подтверждающий, что данная реакция ионного обмена протекает в гомогенной системе. Сделайте вывод о природе химической связи между атомами в образующемся слабом электролите.

Задание 1.2. Пользуясь таблицей растворимости и значениями K_{sp} малорастворимых соединений, приведенными в приложениях составьте не менее двух уравнений реакций, сопровождающихся смещением ионного равновесия в растворе Вашей соли. Проведите опыт, подтверждающий, что реакции в растворах электролитов протекают, если образуются труднорастворимые соединения.

Задание 1.3. Пользуясь приведенными в приложениях веществами, составьте уравнение реакций, в результате которой происходит смещение ионного равновесия Вашей соли с образованием газообразного вещества. Проведите опыт. Подтвердите вывод, что реакции в растворах электролитов протекают до конца, если образуются трудно растворимые соединения.

Задание 1.4. Используя весь перечень веществ, указанных в вариантах заданий 1.1, 1.2. и в приложениях, составьте реакцию ионного обмена, в результате которой получается комплексное соединение, соответствующее Вашему варианту. Проведите эту реакцию, опишите в деталях ход реакции в процессе взаимодействия веществ, образования и растворения осадков и др.) Укажите, какие молекулы или ионы выступают в качестве доноров и акцепторов электронов.

ПРИМЕРЫ ВЫПОЛНЕНИЯ И ОБОЗРЕНИЯ ЗАДАНИЙ

При подготовке к занятию по теме "Ионные равновесия" каждый студент должен ознакомиться с приведенными методическими указаниями, рекомендованной преподавателем литературой и выполнить соответствующую часть заданий. Образцы выполнения заданий рассмотрены далее.

Пользуясь таблицей (с. 36), выберите соли, соответствующие Вашему варианту.

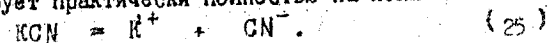
В качестве примера рассмотрим вариант 31.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЯ 1.1.

Дан раствор цианида калия, требуется записать не менее двух реакций ионного обмена без образования осадков или газов, осуществить одну из них в лаборатории и сделать вывод о характере химической связи между атомами в образующемся слабом электролите.

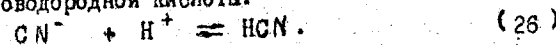
ПРИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКЕ

1. Записываем уравнение электролитической диссоциации цианида калия, учитывая, что соль является сильным электролитом и диссоциирует практически полностью на ионы:



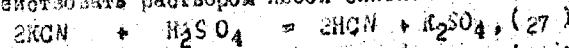
2. В приложениях (с. 32-33) находим растворимые слабые электролиты, в которые входят ионы K^+ или CN^- . Таким образом, слабым электролитом является дицианодородная кислота (K_{HCN} 10).

3. Записываем краткое ионное уравнение реакции образования циановодородной кислоты:



Обратите внимание, что это равновесие обратимо, иными словами, в растворе существуют в равновесии ионы CN^- , H^+ и молекулы HCN .

4. Составляем молекулярные реакции, которые соответствуют ионному уравнению (26). При этом на раствор цианида калия следует действовать раствором любой сильной кислоты:



Оставляем место для записи явлений, наблюдаемых при про-

1.2.

ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Для проведения заданной реакции выбираем в лаборатории, например, раствор серной кислоты, наливаем несколько капель этого раствора в пробирку и добавляем примерно равный объем раствора цианида калия. В отчете отмечаем, что система остается гомогенной, т.е. в результате реакции не происходит образования новых фаз - твердой или газообразной.

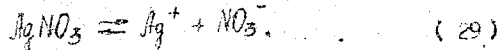
2. В выводе отмечаем характер и причину протекания реакций ионного обмена с образованием слабых электролитов, растворимых в воде. Для характеристики полярности химической связи между атомом водорода и кислотным остатком слабой циановодородной кислоты необходимо воспользоваться рекомендациями, приведенными на с. 33.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЯ 1.2.

Дан раствор нитрата серебра, требуется записать не менее двух реакций ионного обмена, при которых происходит образование малорастворимых соединений, и осуществить одну из них в лаборатории.

ПРИ ПОДГОТОВКЕ ДОМА

1. Записываем уравнение электролитической диссоциации нитрата серебра, учитывая, что соль является сильным электролитом и диссоциирует практически полностью на ионы:

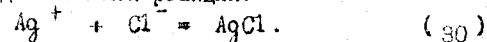


2. В приложениях (с. 35) находим малорастворимые соединения, в которые входят ионы Ag^+ или NO_3^- . Для качественной оценки воспользуемся таблицей растворимости: большинство солей азотной кислоты растворимы в воде, а из нерастворимых солей серебра можно выбрать AgCl , Ag_2S , Ag_3PO_4 и др.

Более строгие выводы о возможности протекания реакции ионного обмена можно получить путем сравнения IP вещества с произведением концентраций соответствующих ионов в реагирующей системе (см. с. 34). Обычно в лабораторий используются растворы с концентрацией от 0,1 до 1,0 моль/л.

Проводим расчеты для растворов с концентрацией 0,1 моль/л, при более точных расчетах используют активности, так как если осадок образуется в этом случае, то при сливании более концентрированных растворов он тем более образуется.

Проводим количественную оценку возможности образования осадка хлорида серебра при сливании равных объемов растворов, один из которых содержит 0,1 моль/л Ag^+ , а другой - 0,1 моль/л Cl^- . Так как объем реагирующей системы в два раза больше объема каждого из растворов, то концентрации ионов Ag^+ и Cl^- равны 0,05 моль/л. Запишем краткое ионное уравнение предполагаемой реакции:



Находим произведение концентраций ионов для уравнения (30):

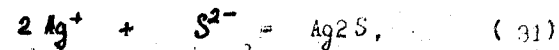
$$C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = 0,05 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Сравниваем полученное значение с произведением растворимости хлорида серебра, взятым из прил. 3:

$$\text{IP}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \ll C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}$$

Так как IP_{AgCl} во много раз меньше произведения концентраций ионов серебра и хлора в растворе, то можно уверенно сказать, что реакция (30) будет протекать с образованием осадка хлорида серебра.

Аналогично рассматриваем возможность протекания реакции образования сульфида серебра:



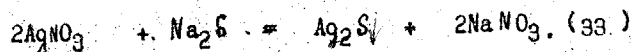
$$C_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{S}^{2-}} = 0,05^2 \cdot 0,05 = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{IP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 6 \cdot 10^{-30} \ll C_{\text{Ag}^+}^2 \cdot C_{\text{S}^{2-}}$$

Реакция (31) протекает с образованием осадка сульфида серебра.

3. Записываем молекулярные уравнения, которые соответствуют ионным уравнениям (30) и (31):





Оставляем место для записи явлений, наблюдаемых при проведении реакции, и переходим к выполнению задания 1.3.

ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Наливаем в пробирку несколько капель раствора заданной соли, в данном случае нитрата серебра. Добавляем в пробирку примерно равный объем соляной кислоты для реакции (32) или раствора сульфида натрия для реакции (33). В отчете отмечаем явления, которые сопровождают протекание реакции.

2. Делаем вывод о возможности протекания реакции ионного обмена в растворах электролитов с образованием малорастворимых соединений. Какова примерная концентрация ионов заданной соли после реакции, является ли осадение полным?

Для определения концентрации ионов соли после реакции воспользуемся произведением растворимости:

$$\begin{aligned} \text{для реакции (4.8)} \quad [\text{Ag}^+] &= \sqrt{K_{\text{пр AgCl}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \\ \text{для реакции (4.9)} \quad [\text{Ag}^+] &= \frac{1}{2} \sqrt{K_{\text{пр Ag}_2\text{S}}} = \frac{1}{2} \sqrt{6 \cdot 10^{-30}} = 0,9 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

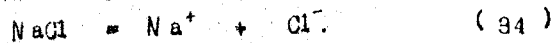
В соответствии с критерием, принятым в аналитической химии (см. с. 19), при проведении второй реакции осадение является полным.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЯ 1.3

Для раствора хлорида натрия, требуется записать уравнение реакции ионного обмена, при которой происходит образование газообразного вещества, и осуществить эту реакцию в лаборатории.

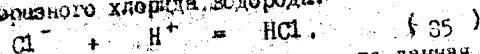
ПРИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКЕ

1. Записываем уравнение электролитической диссоциации хлорида натрия, учитывая, что соль является сильным электролитом и диссоциирует практически полностью на ионы:



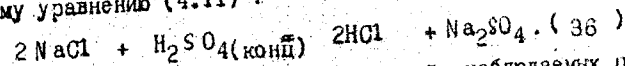
2. В приложениях (с. 35) находим соединения с ионами Na^+ или Cl^- , которые могут выделяться из растворов в виде газов. Для натрия таких соединений не существует, а для хлора газообразным является хлорид водорода.

3. Записываем краткое ионное уравнение реакции получения газообразного хлорида водорода:



Так как HCl хорошо растворим в воде, то данная реакция имеет место при взаимодействии концентрированных растворов.

4. Записываем молекулярное уравнение, соответствующее ионному уравнению (4.11):



Оставляем место для записи явлений, наблюдаемых при протекании реакции, и выводов и переходим к выполнению задания 1.4.

ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Наливаем в пробирку несколько капель раствора заданной соли, в данном случае насыщенный раствор хлорида натрия, и добавляем примерно равный объем концентрированной серной кислоты (с концентрированной серной кислотой следует работать крайне осторожно, не допуская ее разбрызгивания при проведении опытов). В отчете отмечаем явления, которые сопровождают протекание реакции.

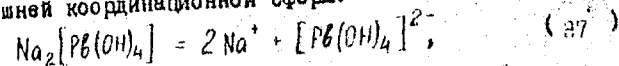
2. Делаем вывод о возможности протекания реакций ионного обмена в растворах электролитов с образованием газообразных соединений.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЯ 1.4

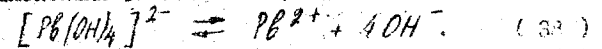
Используя весь приведенный в методических указаниях перечень веществ, требуется записать реакцию ионного обмена, в результате которой образуется комплексное соединение, и осуществить ее в лаборатории.

ПРИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКЕ

1. Записываем уравнения электролитической диссоциации комплексного соединения - тетрагидроксиоломбата (II) натрия, который следует получить, учитывая, что соль является сильным электролитом и диссоциирует на комплексный ион и ионы внешней координационной сферы:

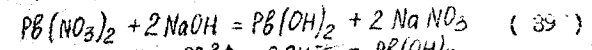


а комплексный ион, как слабый электролит, в незначительной степени диссоциирует на комплексобразователь и связанные с ним ковалентными связями лиганды (см. с. 8):

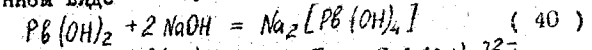


2. Из перечня веществ, приведенных в заданиях 1.1, 1.2, 1.3 и в приложениях 1 - 4, выбираем те, в водные растворы которых содержат ионы Pb^{2+} и OH^- , например, нитрат свинца и гидроксид натрия.

3. Записываем молекулярные и ионные уравнения реакции образования тетрагидроксиоплоубата (П) натрия. При этом следует учесть, что образование гидроксиокомплекса происходит в две стадии: первая - образование малорастворимого гидроксида свинца и вторая - растворение амфотерного гидроксида свинца в избытке щелочи:



или в ионном виде $Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2$,



или в ионном виде $Pb(OH)_2 + 2OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$.

Образование осадка гидроксида свинца соответствует значению $K_{sp}(Pb(OH)_2)$. Растворение же этого осадка происходит вследствие того, что комплексный ион $[Pb(OH)_4]^{2-}$, прочность которого характеризуется константой нестойкости (см. с. 8), является более слабым электролитом.

Оставляем место для записи явлений, наблюдаемых при проведении реакции, и выводов и переходим к выполнению задания 2.1

ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

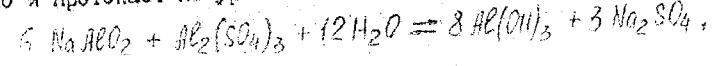
1. Наливаем в пробирку несколько капель раствора нитрата свинца (П) и осторожно по каплям добавляем раствор едкого натра. Наблюдаем образование осадка гидроксида свинца по реакции (39) и его растворение с образованием заданного комплексного соединения по реакции (40). В отчете отмечаем явления, которые сопровождают протекание реакции.

2. Делаем вывод о возможности протекания реакции ионного обмена в растворах электролитов с образованием комплексных

...типии... записываем акцентированно электронов, комплексообразователь и лиганды, координационные числа комплексобразователя...

Задание 2. Исследование влияния природы соли и концентрации раствора на процессы гидролиза

Учет гидролиза солей и умение управлять им необходимо во многих отраслях промышленности, в частности, процессы гидролиза имеют большое значение в целлюлозно-бумажной и лесохимической промышленности. На этом процессе основано получение гидролизного спирта из целлюлозы. Гидролиз древесины осуществляют в присутствии серной кислоты. При очистке сточных вод целлюлозно-бумажного производства применяют совместно сульфат алюминия и алюминат натрия, гидролиз которых усиливается взаимно и протекает по уравнению



что улучшает качество очистки сточных вод.

Гидролиз можно ослаблять или усиливать путем изменения состава, концентрации и температуры растворов. Влияние этих факторов можно заранее предсказать, зная, какие соли образуются в растворе. На практике широко проводятся расчеты, связанные с гидролизом, которые осуществляются с использованием справочных данных по константам диссоциации электролитов.

2.1. Рассчитайте значения констант диссоциации слабых электролитов (ср. табл. 1), константы диссоциации комплексного соединения (ср. табл. 2), константы диссоциации слабого электролита, приведенной в задании 1.1. (приложение 5), рассчитайте константу и степень гидролиза. Аналогично рассчитайте степень гидролиза в сантиметлярном растворе этой соли. С помощью pH-метра определите pH исходного 0,1M раствора электролита и рассчитайте теоретическое значение степени гидролиза в 0,1M растворе. Сравните экспериментальное значение степени гидролиза с теоретическим. Какое влияние оказывает на значение pH гидролиз в 0,01 M растворе.

Меняется ли pH раствора при разбавлении? Почему? Сравните рассчитанные и экспериментальные значения степени гидролиза. Всегда ли они совпадают (с учетом ошибки экспе-

риента)? Сделайте вывод о влиянии концентрации на степень гидролиза соли.

Задание 2.2. Используя весь список реактивов, приведенных в заданиях 1.1, 1.2 и 1.3, составьте уравнение реакции совместного гидролиза в растворе соли, которая указана в Вашем варианте. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения всех возможных ступеней гидролиза двоякоосновной и двоякокислотной солей. Больше или меньше семи pH для рассматриваемых растворов?

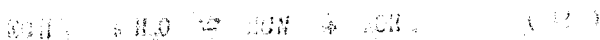
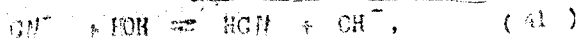
Проведите реакцию совместного гидролиза и убедитесь, что она протекает необратимо, до конца. Каким ступеням гидролиза соответствуют продукты этой реакции? Почему происходит взаимное усиление гидролиза участвующих в реакции солей, какую сторону смещают ионы равновесия гидролиза при протекании реакции?

ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЯ 2.1

Требуется провести теоретические расчеты константы и степени гидролиза цианида калия в 0,1 М и 0,01 М растворах и, измерив pH этих растворов, рассчитать экспериментальные значения степени гидролиза соли. Сравнить теоретические и экспериментальные данные.

ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Записываем ионное и молекулярное уравнения гидролиза цианида калия, учитывая, что соль образована катионом сильного основания KOH и анионом слабой кислоты HCN:



2. В приложении 1 находим значение константы диссоциации циановодородной кислоты: $K_{HCN} = 6,2 \cdot 10^{-10}$. По формуле (1) рассчитываем константу гидролиза для равновесия (1):

$$K_p = \frac{K_w}{K_{HCN}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

... вычисляем константу гидролиза (1) в растворе...
... выражение для константы гидролиза и принимаем во внимание, что в отсутствие других солей равновесные концентрации $[OH^-]$ и $[HCN]$ равны. Поэтому можно записать:

$$K_p = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]}$$

... $[OH^-] = \sqrt{K_p [CN^-]} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л для десятимолярного раствора и $[OH^-] = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л для центимольного раствора.

4. Рассчитываем степени гидролиза солей в десятимолярном и центимольном растворах по формуле (1):

$$h_{0,1} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,3 \cdot 10^{-2} \quad \text{или } 1,3 \%$$

$$h_{0,01} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 4 \cdot 10^{-2} \quad \text{или } 4 \%$$

Оставим место для экспериментальных данных, расчеты ионов и переходим к выполнению задания 2.2.

ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Помещаем в химический стакан 10 мл 0,1 М раствор KCN.
2. Пользуясь pH-метром, измеряем pH.
3. Рассчитываем концентрацию гидроксида ионов

... из определения $pH = -\lg[H^+]$ находим, что $[H^+] = 7,94 \cdot 10^{-14}$ моль/л

$$K_a = [H^+][CN^-] = 10^{-14}$$

$$[CN^-] = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{7,94 \cdot 10^{-12}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

4. Определяем экспериментальную степень гидролиза по формуле (1):

$$h_{0,1} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,25 \cdot 10^{-2} \quad \text{или } 1,25 \%$$

5. Аналогично находим $h_{0,01}$ в растворе концентрации 0,01 М. Для этого вместо 0,1 в растворе помещаем 10 мл десятимолярного KCN.

переносим его в мерную колбу на 100 мл и доводим дистиллированной водой доводим объем раствора до метки.

5. Измеряем pH полученного 0,01 М раствора аналогично п.1.

6. Рассчитываем концентрацию гидроксид-ионов в 0,01 М растворе аналогично п.2. Например, для эквивалентной концентрации значения $pH = 10,8$:

$$[H^+] = 2,51 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л} \quad \text{и} \quad [OH^-] = 10^{-14} / 2,51 \cdot 10^{-11} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

7. Вычисляем экспериментальную степень гидролиза α для иония в 0,01 М растворе аналогично п.3:

$$\alpha = \frac{3,98 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 3,98 \cdot 10^{-2} \text{ или } 3,98 \%$$

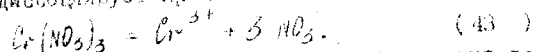
8. Записываем вывод в соответствии с заданием 2.1.

IV хрома 2.2

Для раствора нитрата хрома необходимо подобрать такую соль так, чтобы усилить гидролиз каждой из солей, написать уравнение совместного гидролиза, сделать вывод о возможности протекания данной реакции.

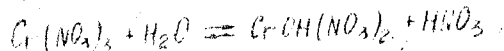
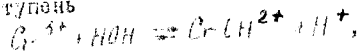
ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Записываем уравнение реакции гидролиза $Cr(NO_3)_3$ нитрата хрома (III), учитывая, что соль является электролитом и диссоциирует практически полностью на ионы:

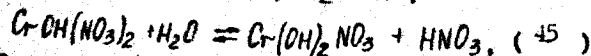
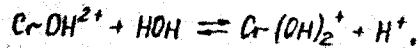


2. Составляем ионные и молекулярные уравнения всех возможных степеней гидролиза соли и отмечаем смещение pH при гидролизе относительно нейтрального раствора с $pH \approx 7$. Нитрат хрома (III) взаимодействует с гидроксид-ионами образуя три стадии гидролиза $Cr(NO_3)_3$ по три стадии, поскольку заряд иона равен 3:

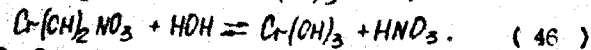
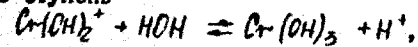
1 степень



2 степень



3 степень

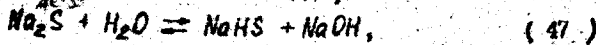


3. В таблице растворимости, приведенной в прил.3, находим анионы, которые образуют с Cr^{3+} соли, разлагающиеся водой (в таблице растворимости для таких солей стоит прочерк). В нашем случае, например, таким кислотным остатком является сульфид-ион S^{2-} , соответствующий сероводородной кислоте.

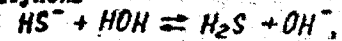
4. Из полного списка реактивов, приведенных в заданиях 1.1 - 1.3, выбираем водорастворимую соль сероводородной кислоты, например, сульфид натрия (вариант 7, задание 1.)

5. Составляем ионные и молекулярные уравнения всех возможных степеней гидролиза сульфида натрия аналогично п.2:

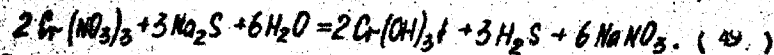
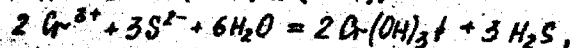
1 степень



2 степень



6. Записываем молекулярные и ионные уравнения реакции совместного гидролиза, принимая во внимание, что продукты гидролиза отдельных стадий HNO_3 и $NaOH$ вступают в реакцию нейтрализации; равновесие каждой степени гидролиза смещается вправо, гидролиз идет необратимо до конца, и продукты совместного гидролиза соответствуют последним степеням гидролиза исходных солей (46) и (48):



Отметим место для написания результатов работы в лаборатории.

ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

1. Наливаем в пробирку примерно равные объемы нитрата хрома (III) и сульфида натрия и наблюдаем за протеканием реакции. В отчете отмечаем образование осадков, газов и другие

явления, сопровождающие реакцию совместного гидролиза.

2. Записываем вывод в соответствии с заданием 2.2.

5. УЧЕБНАЯ ИГРА "Классы неорганических соединений".

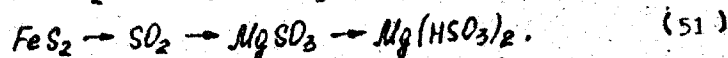
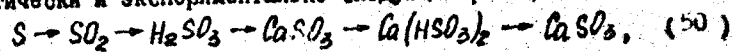
В последнее время появились публикации по учебным играм, проводимым со студентами младших курсов (2,3). Например, в "Зестнике высшей школы" опубликована работа, посвященная учебным играм по аналитической химии. Предлагаемая учебная игра проводится со студентами первого курса на первом занятии. Она предназначена для закрепления знаний по взаимодействию в растворах между веществами, принадлежащими к разным классам неорганических соединений, по типу реакций ионного обмена. Для участия в игре студенты должны свободно владеть материалом, изложенным в п.1, и хорошо знать тему "Классы неорганических соединений" в рамках школьной программы. Поскольку программа вуза по неорганической химии не предусматривает изучение общих вопросов взаимодействия между соединениями различных классов, эти вопросы студентам предлагается повторить самостоятельно. При этом рекомендуется воспользоваться заданиями и кафедре методическими указаниями [1]. Приведенная ниже учебная игра может быть использована студентами самостоятельно не только в плане учебной работы, но и при организации досуга, например, химических конкурсов, КВН и т.п.

5.1. Принципы игры

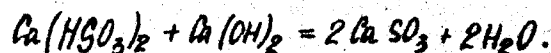
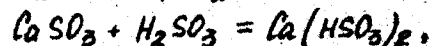
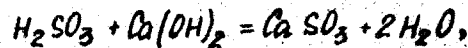
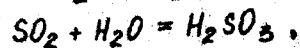
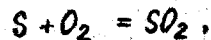
В игре используется карточка, на лицевой стороне которой записана химическая формула какого-либо соединения, и карта, на которой изображена цепочка превращений химических соединений, причем в цепочке указаны реакции, которые осуществляются в процессе производственной деятельности.

Например, 25 % мирового производства серы идет на получение гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, необходимого в бумажной промышленности. А потребность в бумаге неуклонно возрастает. Для приготовления гидросульфита кальция используют диоксид серы SO_2 . Его получают на предприятиях ЦП, в основном двумя

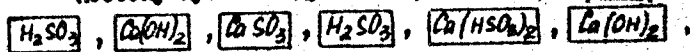
методами: обжигом серы или железного колчедана. Поэтому для студентов этой специальности предлагается осуществить теоретически и экспериментально следующие реакции:



Для осуществления превращения (50) необходимо провести реакции:



Поэтому нужны следующие карточки: S , O_2 , SO_2 , H_2O ,



т.е. всего 10 карточек.

Аналогично для теоретического осуществления схемы (51) требуется набор из 20 карточек: четыре карточки с FeS_2 ; одиннадцать карточек с O_2 , две карточки с SO_2 , одна с $\text{Mg}(\text{OH})_2$, одна с MgSO_3 и одна с H_2O .

5.2. Правила игры

В игре могут участвовать от двух до шести человек. Карточки в одинаковом количестве раздаются всем участникам игры так, чтобы они не видели набор карточек один у другого. Первый ход делает участник, имеющий карточку с первым соединением, указанным в схеме: в наших примерах S или FeS_2 . Далее ход передается по часовой стрелке от одного студента к другому.

Во время очередного хода играющий передает одну из своих карточек следующему по часовой стрелке участнику, не пока-

зывая ее другим партнерам. Студент, у которого на руках собирается необходимое для одного из заданных превращений количество карточек выкладывает их лицевой стороной на стол, а остальные участники игры проверяют правильность реакции с учетом стехиометрии. Очень важно, чтобы состав исходных веществ и продуктов реакций был эквимолекулярным. Записывать уравнения реакций в процессе игры не рекомендуется. Выложенные на стол карточки после проверки выходят из игры. Если карточки игрокам были выложены на стол неверно: выбраны не те вещества или не соблюдена стехиометрия, то он лишается права на один очередной ход.

Победителем считается участник, у которого на руках не останется ни одной карточки, то есть который во время очередного хода выложит все свои карточки на стол или передаст единственную оставшуюся карточку следующему игроку. Игра продолжается до тех пор, пока все карточки не окажутся выбывшими.

Если к концу игры в результате неверных действий игроков не удается выложить все карточки, то карточки перемешиваются, раздаются всем игрокам и игра начинается с начала.

Преподаватель выполняет роль главного контролера, следящего за соблюдением правил. Кроме того, он в ходе игры при обнаружении ошибок и разборе вариантов хода дает ненавязчивые консультации. Игрокам могут быть представлены также вспомогательные орудия, например, таблицы степени и констант диссоциации, таблицы растворимости и т.д. Хорошим контролером качества знаний может служить правило, согласно которому студент, выводящий карточки из игры, должен объяснить, почему так поступает.

Варианты заданий различны для разных специальностей. Для студентов специальности 0904 выдаются, например, следующие варианты превращений.

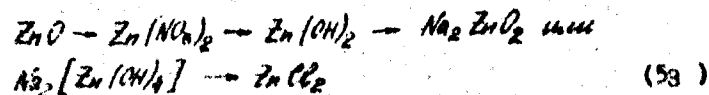
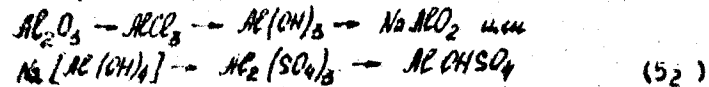
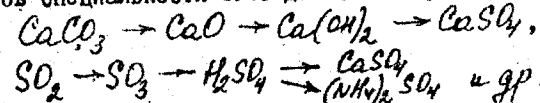


Схема (50) предлагается в связи с тем, что при выработке многих видов бумаги в композицию входят минеральные наполнители: каолин, мел, гипс, диоксид титана и др. При использовании мела рекомендуется нейтральная среда, которая создается алюминатом натрия и сульфатом алюминия [5,6]. Полученная таким образом бумага, помимо высоких печатных свойств, будет отличаться долговечностью.

Схема (53) дается, так как концентрированный раствор хлорида цинка применяется в производстве пергаментной бумаги.

Для студентов специальности 0908 даются следующие схемы превращений:



Выбор этих схем основан на том, что гидролиз древесины осуществляется в присутствии серной кислоты (катализатор). Полученный гидролизат используется для выращивания кормовых дрожжей, которое происходит в нейтральной среде. Поэтому гидролизат обрабатывают гидроксидом кальция, т.е. известковым молоком. Окончательную нейтрализацию проводят раствором аммиака. Все эти процессы нашли свое отражение в указанных выше схемах.

5.3. Задание для самостоятельной работы

После окончания игры студенты должны записать в тетрадах все реакции, которые соответствуют заданной схеме превращений. Реакции следует записать в ионной и молекулярной форме.

Задание. Пользуясь имеющимися в лаборатории реактивами, осуществите рассматриваемые реакции. Дайте название каждому опыту и сделайте вывод.

Например, для первой реакции схемы (50) опыт можно назвать: "Получение кислотного оксида". В выводе следует указать, что кислотный оксид образуется при взаимодействии металлов с кислородом.

Приложение 1

Кажущаяся степень диссоциации кислот и оснований в водных растворах при 18°C [7,8]

Название электролита	Формула	Степень диссоциации	
		в 1 н. растворах	в 0,1 н. растворах
Кислоты			
Азотная	HNO_3	82	92
Серная	H_2SO_4	51	58
Сернистая	H_2SO_3	-	20
Сероводородная	H_2S	-	0,07
Соляная	HCl	78	91
Угльная	H_2CO_3	-	0,17
Уксусная	CH_3COOH	0,4	1,3
Фосфорная	H_3PO_4	-	26
Циановодородная	HCN	-	0,007
Основания			
Гидроксид аммония	NH_4OH	0,4	1,3
Гидроксид калия	KOH	77,0	89,0
Гидроксид натрия	$NaOH$	78,0	84,0

Приложение 2

Константы диссоциации некоторых слабых кислот и оснований (при 25°C) [2,9,10]

Название	Формула	K_1	K_2	K_3
Кислоты				
Метаванадиевая	HVO_3	$8 \cdot 10^{-3}$	-	-
Молибденовая	H_2MoO_4	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	-
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-	-
Родановодородная	$HS CN$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	-	-
Сернистая	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	-
Сероводородная	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	-
Угльная	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	-
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	-	-
Фосфорная	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	-	-
Хлорноватистая	$HClO$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	-	-
Циановодородная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	-	-
Основания				
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	-	-

Приложение 5
Варианты заданий для УИРС

Номер варианта	Задание I.1	Задание I.2	Задание I.3	Задание I.4	Задание 2.2
1	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Na_2CO_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	CrCl_3
2	NaClO	MnSO_4	NH_4Cl	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Hg}(\text{SO}_4)_2$
3	Na_2SO_3	MgCl_2	NaHCO_3	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
4	NaHSO_3	CuSO_4	K_2CO_3	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$	FeCl_3
5	Na_3PO_4	FeCl_3	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{SCN})_6]$	CuSO_4
6	Na_2HPO_4	BaCl_2	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Hg_2Cl_2
7	NaH_2PO_4	CaCl_2	KHCO_3	$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$	Na_2S
8	HCOONa	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	MgCl_2
9	CH_3COONa	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	NH_4F	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	SnCl_2
10	HCOOK	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Mg}[\text{COCl}_4]$	CrCl_3
11	CH_3COOK	FeSO_4	NH_4HCO_3	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
12	NaF	ZnSO_4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SCN})_4]$	CH_3COOH
13	NH_4F	NiSO_4	Na_2CO_3	$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
14	NH_4SCN	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	KHCO_3	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$	K_2CO_3
15	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	CoSO_4	K_2CO_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
16	NH_4VO_3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	NaHCO_3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	CuCl_2
17	NH_4PbO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	NH_4HCO_3	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{OH})_4]$	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$
18	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Приложение 5 (продолжение)

Варианты заданий для УИРС

Номер варианта	Задание I.1	Задание I.2	Задание I.3	Задание I.4	Задание 2.2
19	HCOONH_4	CuCl_2	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
20	KH_2PO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	NH_4HCO_3	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
21	K_3PO_4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	NH_4SCN	$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
22	K_2HPO_4	CoCl_2	NH_4NO_3	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	CH_3COONa
23	$(\text{NH}_4)_6\text{PO}_4$	CrCl_3	Na_2CO_3	$\text{H}_2[\text{CuCl}_6]$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
24	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	SrCl_2	KHCO_3	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	K_2S
25	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	NH_4Cl	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{OH})_4]$	Na_2SO_3
31	ECN	HgNO_3	NaCl	$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев: Наукова думка, 1974, С. 343-351.
2. Пидмасютий П.И., Ахметов Н.К., Хайдаров И.С. По фундаментальным дисциплинам. Учебная игра по аналитической химии. Вестник высшей школы, 1985 - №7, С. 36-40.
3. Помиченко Х.Д. Химические игры. // Химия в школе, 1984 - №3 - С. 61.
4. Смирнов С.В., Валдуева Г.И., Серета Е.П. Основные классы неорганических соединений: Методические указания и задачи - Свердловск, 1983. - С.
5. Бялята Д.М. Свойства бумаги. - М.: Лесная промышленность, 1976 - С. 104-122, 242-250, 396-405, 452-454.
6. Копылов В.А. Очистка сточных вод и уплотнение осадков целлюлозно-бумажного производства. - М.: Лесная промышленность, 1983. - С. 77.
7. Гольбрайх. Сборник задач и упражнений по химии. - М.: Высшая школа, 1984, С. 221.
8. Практикум по общей химии. / Под ред. Соколовской Е.И. - М.: МГУ, С. 373.
9. Руководство по аналитической химии. Пер. с нем. / Под ред. Клячко В.А., М.: Мир, 1975, - С. 58.
10. Вурье В.Д. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1971, - С. 94-108.