

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра теории и методики профессионального образования

Составитель  
В. Э. Суровая

## **ХИМИЯ**

Методические указания  
к лабораторным работам

для студентов 1 курса специальностей СПО

09.02.07 Информационные системы и программирование

11.02.16 Монтаж, техническое обслуживание

и ремонт электронных приборов и устройств

15.02.12 Монтаж, техническое обслуживание

и ремонт промышленного оборудования (по отраслям)

23.02.07 Техническое обслуживание и ремонт двигате-  
лей, систем и агрегатов автомобилей

27.02.07 Управление качеством продукции, процессов  
и услуг (по отраслям)

Рекомендовано цикловой методической комиссией  
математических и естественнонаучных дисциплин  
в качестве электронного издания  
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2019

Рецензент:

Кабачевская Е. В., доцент, зав. кафедрой теории и методики профессионального образования ИПО

**Суровая Виктория Эдуардовна**

**Химия** [Электронный ресурс] : методические указания к лабораторным работам для студентов 1 курса специальностей СПО 09.02.07 Информационные системы и программирование, 11.02.16 Монтаж, техническое обслуживание и ремонт электронных приборов и устройств, 15.02.12 Монтаж, техническое обслуживание и ремонт промышленного оборудования (по отраслям), 23.02.07 Техническое обслуживание и ремонт двигателей, систем и агрегатов автомобилей, 27.02.07 Управление качеством продукции, процессов и услуг (по отраслям) очной формы обучения / сост. В. Э. Суровая; КузГТУ. – Электрон. издан. – Кемерово, 2019.

Настоящие методические материалы составлены в соответствии с рабочей программой дисциплины «Химия» для обучающихся специальностей технологического/ естественнонаучного профилей и предназначены для проведения лабораторных работ.

© КузГТУ, 2019

© Суровая В. Э.,  
составление, 2019

## Оглавление

Введение	3
Общие требования к выполнению лабораторных работ	4
Техника безопасности	7
Лабораторная работа № 1 Изучение основных классов неорганических веществ и номенклатуры	8
Лабораторная работа № 2 Кинетика химических реакций	15
Лабораторная работа № 3 Свойства растворов электролитов	25
Лабораторная работа № 4 Изучение окислительных свойств перманганата калия в различных средах	31
Лабораторная работа № 5 Коррозия металлов	37
Лабораторная работа № 6 Исследование процесса электролиза водных растворов электролитов	44
Лабораторная работа № 7 Химические свойства металлов	49
Лабораторная работа № 8 Изучение свойств простых веществ и соединений s-элементов	58
2 СЕМЕСТР	62
Лабораторная работа № 1 Обнаружение непредельных соединений в керосине, скипидаре	62
Лабораторная работа № 2 Окисление спиртов различного строения хромовой смесью	65
Лабораторная работа № 3 Получение глицерата меди	71
Лабораторная работа № 4	73
Анализ восстановительных свойств альдегидов	73
Лабораторная работа № 5 Изучение химических свойств уксусной кислоты	77
Лабораторная работа № 6 Углеводы. Полисахариды	82
Лабораторная работа № 7 Изучение свойств белков	88
Лабораторная работа № 8 Обнаружение витамина а, с и d в подсолнечном масле, яблочном соке и в курином желтке, соответственно	94
Лабораторная работа № 9 Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств	98
Список литературы	102
Приложение	103

## Введение

Цель лабораторных работ по дисциплине «Химия» – закрепление теоретического материала, проведение и анализ определенных исследований в рамках предложенной тематики.

В процессе выполнения лабораторных работ изучаются основные законы и теоретические положения химии, свойства наиболее важных элементов и их соединений, выявляются отклонения экспериментальных и теоретических результатов и их причины, проводится анализ полученных результатов.

В результате изучения дисциплины «Химия» формируется современное мировоззрение о роли и месте химии в современной научной картине мира, понимание влияния химии на окружающую среду, экономическую, технологическую, социальную и этическую сферы деятельности человека.

Текущий контроль проводится на 5, 9, 13 и 17 неделях семестра в виде опроса по контрольным вопросам к лабораторным работам и проверке отчетов по лабораторным работам.

## План лабораторных работ

№п/п	Наименование работы
<b>1 семестр</b>	
1	Изучение основных классов неорганических веществ и номенклатуры.
2	Кинетика химических реакций
3	Свойства растворов электролитов
4	Изучение окислительных свойств перманганата калия в различных средах.
5	Коррозия металлов
6	Исследование процесса электролиза водных растворов электролитов.
7	Химические свойства металлов
8	Изучение свойств простых веществ и соединений s-элементов.
<b>2 семестр</b>	
1	Обнаружение непредельных соединений в керосине, скипидаре
2	Окисление спиртов различного строения хромовой сме-

№п/п	Наименование работы
	сю.
3	Получение глицерата меди
4	Анализ восстановительных свойств альдегидов.
5	Изучение химических свойств уксусной кислоты.
6	Углеводы. Полисахариды
7	Изучение свойств белков.
8	Обнаружение витамина А, С и D в подсолнечном масле, яблочном соке и в курином желтке соответственно
9	Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств

### **Общие требования к выполнению лабораторных работ**

Приступая к изучению дисциплины, студенту необходимо внимательно ознакомиться с тематическим планом занятий, списком рекомендованной литературы. Следует уяснить последовательность выполнения и оформления лабораторных работ.

При подготовке к лабораторным занятиям студент в обязательном порядке изучает теоретический материал в соответствии с методическими указаниями к лабораторным занятиям.

Время выполнения одной лабораторной работы **90 мин.**

Для выполнения лабораторных работ студенты объединяются в бригады по три человека; состав бригады сохраняется на все время выполнения практикума. Если нет специальных указаний преподавателя, опыты должны проводиться в точном соответствии с их описанием.

По окончании каждого занятия, перед уходом из лаборатории, студент должен привести в порядок свое рабочее место и предъявить преподавателю результаты работы, позволяющие судить о качестве ее выполнения.

Отчеты по лабораторным работам составляются каждым студентом индивидуально в последовательности, приведенной в данных методических указаниях с обязательным представлением и обсуждением результатов выполнения лабораторной работы в обработанном виде (таблицы, графики, рисунки, схемы и т.д.) и выводов. Затем отчеты по каждой лабораторной работе собира-

ются в общий отчет по теме в соответствии с перечнем лабораторных работ.

По результатам работы предложены контрольные вопросы, на которые студенты должны ответить. Защита лабораторной работы проводится по результатам после её выполнения по предложенным вопросам.

### **Требования к отчету по лабораторным работам**

На обложке лабораторного журнала должна быть записана фамилия студента и номер группы. Запись в журнале начинается с указания номера и названия лабораторной работы, а также даты ее выполнения. Записи должны быть краткими и четкими. Отчет представляется в бумажном виде.

Отчет должен содержать:

1. Название работы.
2. Цель лабораторной работы.
3. Запись данных опыта.
4. Уравнения протекающих химических реакций.
5. Основные расчетные формулы.
6. Графики, таблицы (если требуется по заданию).
7. Наблюдения и выводы.

### Критерии оценивания:

- 60-100 баллов – при выполнении всех пунктов составления отчета в полном объеме;

- 0-59 баллов – при оформлении разделов в неполном объеме.

Количество баллов	100 – 60	59-0
Шкала оценивания	Зачтено	Не зачтено

### **Опрос по контрольным вопросам для защиты лабораторной работы**

При проведении текущего контроля обучающимся будет задано 3 вопроса на которые они должны дать ответы.

### Критерии оценивания:

- 100 баллов – при правильном и полном ответе на три вопроса;

- 80-99 баллов – при правильном и полном ответе на два вопроса и правильном, но не полном ответе на другой из вопросов;
- 60-79 балла – при правильном и полном ответе на один вопрос или правильном и неполном ответе на два вопроса;
- 0-59 балла – при правильном и неполном ответе только на один из вопросов или при отсутствии правильных ответов на вопросы.

Количество баллов	90-100	80-89	60-79	0-59
Шкала оценивания	Отлично	Хорошо	Удовлетворительно	Неудовлетворительно

## Техника безопасности

При работе в химической лаборатории необходимо знать и строго соблюдать установленные правила.

Выполнение работ проводится только при наличии халата.

Во избежание отравления запрещается принимать пищу в химических лабораториях.

Не допускайте попадания химических реактивов на кожу и одежду. Особую осторожность соблюдайте при работе с концентрированными кислотами и щелочами. Работайте с ними в вытяжном шкафу, окна которого должны быть открыты не более чем на одну треть.

При нагревании или кипячении жидкости в пробирке держите её отверстием от себя и работающих рядом. Работы с нагревательными приборами производите в вытяжном шкафу.

Работу по растворению кристаллов щелочи выполняйте осторожно в вытяжном шкафу, используя защитные очки, маску и резиновые перчатки. Колбу предварительно оберните полотенцем в связи с выделением тепла при растворении щелочи.

Реактивы общего пользования не уносите на свои рабочие места. Сухие вещества берите только чистым шпателем и в минимальных количествах.

В качестве индивидуальных средств защиты следует применять фильтрующий противогаз, резиновые перчатки и очки.

Первая доврачебная помощь:

а) при ранении стеклом нужно удалить его остатки из раны, смазать руку йодом, наложить стерильную повязку, при артериальном кровотечении – жгут или закрутку, обратиться к врачу;

б) при термических ожогах первой степени обожженное место смазывают вазелином. При ожогах второй степени (появление пузырей) делают примочки из перманганата калия (5 %) или этилового спирта. При более тяжелых ожогах необходимо отправить пострадавшего к врачу;

в) при ожогах концентрированными кислотами или щелочами необходимо обожженное место промыть сильной струей воды, затем наложить примочку: при ожогах кислотой – из 2 % раствора соды, при ожогах щелочью – 2 % раствора борной (уксусной) кислоты.

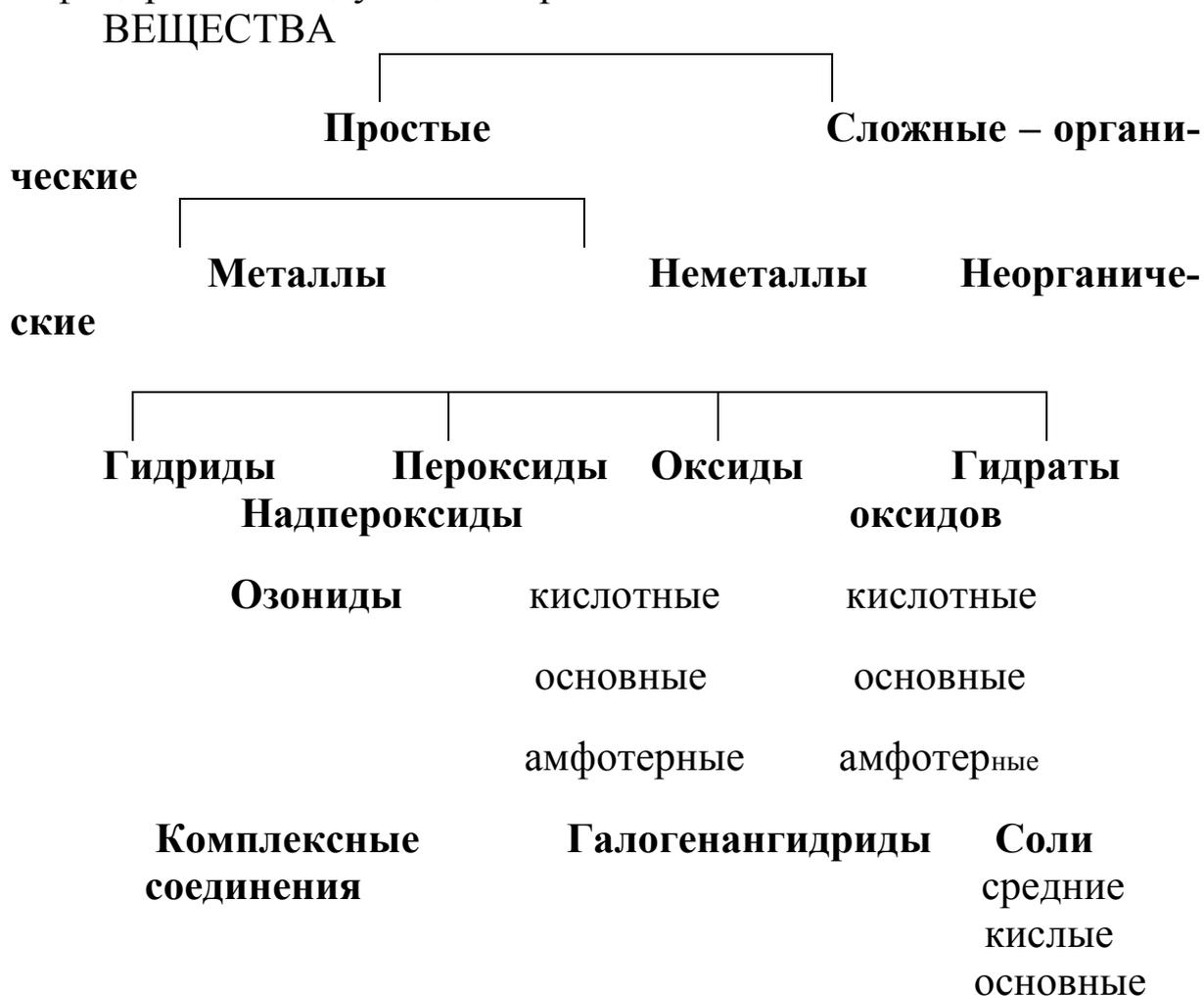
# Лабораторная работа № 1

## Изучение основных классов неорганических веществ и номенклатуры

*Цель работы:* изучить классы неорганических соединений, научиться составлять уравнения реакций.

### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В зависимости от состава и свойств вещества можно классифицировать следующим образом:



Название химических соединений, составление эмпирических и графических формул связано с использованием понятия степени окисления.

Степень окисления – условный заряд атома в соединении, если ковалентную полярную связь условно принять за ионную. Для s, p-элементов главных подгрупп периодической системы характерны следующие положительные степени окисления – таблица 1.

Для элементов I и II групп характерны положительные степени окисления, равные номеру группы; для элементов III–VI групп характерны две степени окисления: одна из них равна номеру группы, другая – (номер группы – 2). Исключения: для алюминия неустойчива степень окисления + 1, для кремния – + 2. Для азота известны следующие степени окисления: – 3, – 2, – 1, + 1, + 2, + 3, + 4, + 5; для кислорода – – 2, – 1, + 2; для фтора – только одна – 1.

**Оксиды** – соединения элементов с кислородом, в которых кислород является более электроотрицательным элементом.

Согласно правилам международной номенклатуры, название оксидов составляется таким образом: в именительном падеже называется слово «оксид», за ним следует название элемента в родительном падеже с указанием степени окисления (если для элемента характерны несколько степеней окисления).

CaO – оксид кальция,

FeO – оксид железа (II).

Учитывая, что атом кислорода двухвалентен (степень окисления – 2) и каждая валентность условно изображается черточкой, составляются графические формулы оксидов.

Отметим, что реальное строение веществ отражается графическими формулами в случае оксидов с ковалентными связями, состоящими из отдельных молекул. Поэтому для оксида с ионной связью, например CaO, полимерных оксидов, например, SiO<sub>2</sub>, графические формулы условны.

По химическим свойствам оксиды делят на *основные*, *кислотные* и *амфотерные*.

Свойства оксидов различных элементов можно предсказать на основании положения элемента в периодической системе.

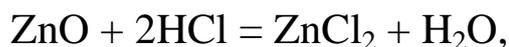
**Основные оксиды** – оксиды, которым соответствуют основания (оксиды металлов со степенью окисления + 1, + 2, реже + 3).

Например, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO.

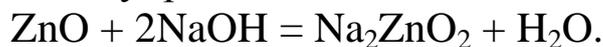
**Кислотные оксиды** – оксиды, которым соответствуют кислоты (оксиды неметаллов и переходных металлов в высоких степенях окисления).

Например, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

**Амфотерные оксиды** – оксиды, проявляющие как основные, так и кислотные свойства



или в упрощенном виде:



**Основные гидроксиды (основания)** – соединения, при диссоциации которых в качестве отрицательно заряженных анионов образуются  $\text{OH}^-$ .

Название основания дается следующим образом: в именительном падеже называется слово «гидроксид», затем в родительном падеже идет название элемента (если элемент имеет переменную степень окисления, то она указывается римскими цифрами после элемента).

$\text{NaOH}$  – гидроксид натрия,

$\text{Cr}(\text{OH})_3$  – гидроксид хрома (III).

Количество  $\text{OH}$ -групп определяет кислотность основания ( $\text{LiOH}$  – однокислотное,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – двухкислотное).

**Кислотные гидроксиды (кислоты)** – соединения, при диссоциации которых образуется ион  $\text{H}^+$ .

Название бескислородных кислот дается следующим образом: к элементу, образующему кислоту, добавляется термин «**оводородная**» или «**истоводородная**» кислота:

$\text{H}_2\text{S}$  – сероводородная кислота,

$\text{HF}$  – фтористоводородная кислота.

Названия кислородсодержащих кислот строятся из двух слов – прилагательного, характеризующего кислотообразующий элемент (с учетом его степени окисления), и существительного «кислота». Если кислотообразующий элемент находится в низшей степени окисления, то к корню названия элемента добавляется **-новатистая**, в средней степени окисления: **-истая**, **-нистая**, **-новатая**, в высшей степени окисления: **-ная**, **-овая**, **-евая**:

$\text{HClO}$  – хлорноватистая кислота,

$\text{HClO}_2$  – хлористая кислота,

$\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота,

$\text{HClO}_4$  – хлорная кислота.

Если кислотообразующий элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислот, отличающихся между со-

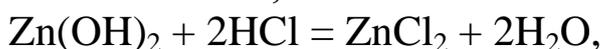
бой содержанием кислорода и водорода (по содержанию воды), то перед названием элемента добавляют префиксы: **мета** – если кислота содержит меньшее количество атомов водорода и кислорода, **мезо** – среднее количество, **орто** – максимальное количество:

$\text{H}_2\text{TeO}_4$  – метателлуровая кислота,

$\text{H}_4\text{TeO}_5$  – мезотеллуровая кислота,

$\text{H}_6\text{TeO}_6$  – ортотеллуровая кислота.

**Амфотерные гидроксиды** – гидроксиды, способные проявлять как кислотные, так и основные свойства:

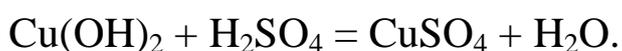


Названия амфотерных гидроксидов строятся как по типу основания, так и по типу кислоты:

$\text{Cr}(\text{OH})_3$  – гидроксид хрома (III),

$\text{H}_3\text{CrO}_3$  – ортохромистая кислота.

**Средние соли (нормальные)** – продукт полного замещения ионов водорода кислоты на ионы металла, или гидроксид-ионов основания на кислотный остаток



Название средней соли дается следующим образом: для солей бескислородных кислот – к латинскому названию неметалла добавляется суффикс **-ид**. Если металл имеет переменную степень окисления, после названия металла указывается его степень окисления:

$\text{KCl}$  – хлорид калия,

$\text{FeCl}_2$  – хлорид железа (II).

Называя соли кислородсодержащих кислот, руководствуются следующими принципами:

1) при постоянной степени окисления центрального атома название соли оканчивается слогом **-ат**:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – карбонат натрия;

2) при переменной степени окисления **-ат** или приставка **пер-** (высшая степень окисления центрального атома); **-ит** или приставка **гипо-** (низшая степень окисления центрального атома):

$\text{BaSO}_4$  – сульфат бария,

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  – сульфит натрия,

$\text{NaClO}$  – гипохлорит натрия,

$\text{KClO}_4$  – перхлорат калия;

3) если кислота имеет несколько форм, то ее соли имеют соответствующие названия:

$\text{Na}_3\text{PO}_4$  – ортофосфат натрия,

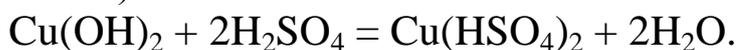
$\text{KPO}_3$  – метафосфат калия;

4) если металл имеет переменную степень окисления, ее указывают после названия металла в скобках, римскими цифрами:

$\text{FeSO}_4$  – сульфат железа (II).

**Кислые соли** – продукт неполного замещения ионов водорода кислоты на ионы металла.

Кислые соли образуют многоосновные кислоты (при избытке кислоты):



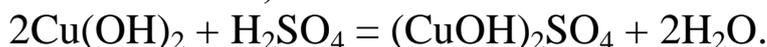
Названия кислых солей строятся аналогично названиям нормальных солей, но в названия анионов кислот добавляется приставка **гидро-**:

$\text{NaHS}$  – гидросульфид натрия,

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – дигидроортофосфат натрия.

**Основные соли** – продукт неполного замещения гидроксид-ионов основания анионами кислот.

Основные соли образуют многокислотные основания (при избытке основания):



В названии основных солей (так же как средних и кислых) указывается сначала анион, затем катион, к названию катиона добавляется приставка гидрокси-:

$\text{ZnOHCl}$  – хлорид гидроксоцинка,

$(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$  – сульфат гидроксожелеза (II),

$(\text{Fe}(\text{OH})_2)_3\text{PO}_4$  – ортофосфат дигидроксожелеза (III).

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Пробирки, пипетки, стеклянные палочки, спиртовка.

Индикаторы: лакмус, фенолфталеин, метилоранж

Растворы:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

### Опыт 1. Определение окраски некоторых индикаторов в различных средах

Каждый индикатор меняет окраску раствора в определённом, характерном для него интервале значений рН, который называется областью перехода индикатора.

Определите в нейтральной, кислой и щелочной средах окраску наиболее часто применяемых индикаторов: метилоранжа, лакмуса, фенолфталеина.

**Выполнение работы.** В одну пробирку внесите 10 капель 0,1 н. раствора хлороводородной кислоты; во вторую – такой же объём раствора гидроксида натрия; в третью – дистиллированной воды. Добавьте в каждую пробирку по 1–3 капли метилоранжа. Отметьте цвет индикатора в различных средах. Аналогичные опыты проделайте с другими индикаторами (лакмусом и фенолфталеином).

**Запись данных опыта.** Результаты опыта представьте в виде таблицы:

Наименование индикатора	Окраска индикатора		
	в кислой среде	в щелочной среде	в нейтральной среде
метилоранж			
лакмус			
фенолфталеин			

Для быстрого определения среды в растворах пользуются универсальной индикаторной бумагой, к которой прилагается шкала, показывающая окраску индикаторной бумаги в различных средах.

### Опыт 2. Получение нерастворимых солей по реакциям ионного обмена между солями

**Выполнение работы.** Сливая попарно имеющиеся в лаборатории растворы солей, а также пользуясь таблицей растворимости, получите осадки следующих солей: сульфата бария, иодида свинца, сульфида меди.

**Запись данных опыта.** Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионных формах. Отметьте цвет образующихся

осадков.

### **Опыт 3. Взаимодействие солей с кислотами**

**Выполнение работы.** В пробирку налейте 2–3 мл раствора ацетата натрия, осторожно нагрейте на спиртовке и прилейте к нему такой же объём раствора серной кислоты. Вновь слегка нагрейте, понюхайте (держа пробирку от себя на расстоянии 40–50 см, мановением руки направьте выделяющиеся пары из пробирки в свою сторону).

**Запись данных опыта.** Напишите уравнение протекающей реакции. К какому из полученных веществ принадлежит запах?

#### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Приведите пример амфотерного вещества и докажите это соответствующими уравнениями реакций.

2. Как кислую и основные соли превратить в средние?

3. Какие индикаторы можно использовать в реакции нейтрализации? Ответ обоснуйте.

4. Напишите эмпирические формулы следующих солей: а) метафосфата дигидроксоалюминия, б) сульфата дигидроксожелеза (III), в) хромата гидроксомагния, г) карбоната гидроксоцинка, д) нитрата дигидроксохрома (III), е) хлорида гидроксожелеза (III).

5. Напишите эмпирические формулы следующих солей: а) карбоната лития, б) сульфата магния, в) метасиликата железа (III), г) дихромата аммония, д) нитрита серебра, е) бромида алюминия, ж) метафосфата кальция, з) ортоплюмбата меди (I), и) хромата калия, к) ортоарсенита кобальта (II).

6. Какие вещества называются простыми, по каким свойствам они подразделяются на металлы и неметаллы?

7. Среди оксидов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_3$ ) найти амфотерный и показать его амфотерность уравнениями реакций.

8. Распределите предложенные соединения ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HAlO}_2$ ,  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ) по классам: кислоты, основания, соли. Приведите названия всех веществ.

9. Из каких кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (разб.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.),  $\text{HNO}_3$ (разб.),  $\text{HNO}_3$ (конц.),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) можно получить водород при их взаимодействии с цинком?

## Лабораторная работа № 2

### Кинетика химических реакций

*Цель работы:* Изучить зависимость скорости химической реакции от различных факторов, изучить равновесие обратимых реакций и его смещение.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Скорость любой химической реакции зависит от условий, в которых она протекает: от концентрации реагентов (или их давления, если это газы), температуры, наличия катализатора или излучения и т.д. Одни реакции протекают практически мгновенно (например, нейтрализация кислоты основанием), другие при обычных условиях идут настолько медленно, что заметные изменения концентраций реагентов наблюдаются лишь через несколько лет (например, взаимодействие водорода с кислородом с образованием воды в отсутствие катализатора). При этом существует множество реакций, протекающих с вполне измеримыми скоростями в обычных условиях. **Химическая кинетика** занимается определением скоростей химических реакций и изучением их механизма.

*Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени.* Это может быть или одно из исходных веществ, концентрация которого в процессе реакции уменьшается, или один из образующихся продуктов реакции, концентрация которого с течением времени возрастает.

Если обозначить концентрацию через  $c$ , а время через  $\tau$ , то изменение концентрации  $c_2 - c_1$  в данный промежуток времени  $\tau_2 - \tau_1$  определяет среднюю скорость реакции

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}.$$

Средняя скорость реакции неодинакова в интервале времени  $\tau$ . Поэтому в кинетике чаще используют понятие *истинная скорость реакции* – изменение концентрации вещества, отнесённое к бесконечно малому промежутку времени:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Скорость реакции всегда положительна, но отношение и производная могут быть положительными или отрицательными в зависимости от того, какую концентрацию определяют – исходного вещества (она уменьшается, поэтому ставят знак минус) или продуктов реакции (она увеличивается, поэтому необходим знак плюс).

$$\frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

Зависимость скорости реакции от концентрации веществ в химической кинетике выражается *законом действующих масс*, согласно которому *скорость химической реакции при постоянной температуре в каждый данный момент пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, данного вещества в уравнении реакции*.

Каждому типу реакции соответствует определённая зависимость её скорости от концентрации.

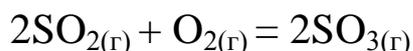
Для химической реакции  $nA + mB \leftrightarrow dC + fV$  скорость равна

$$v = k c_A^n \cdot c_B^m,$$

где  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации исходных веществ А и В, моль / л;  $n$  и  $m$  – стехиометрические коэффициенты;  $k$  – константа скорости реакции. Уравнение зависимости скорости реакции от концентрации называется *кинетическим уравнением реакции*.

При  $c_A = c_B = 1$   $v = k$ , т.е. *константа скорости реакции равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице*. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и его концентрации, от среды, в которой протекает реакция, *но не зависит от концентрации*. Константа скорости реакции является важной характеристикой каждого химического процесса.

**Пример 1.** Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:



если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

*Решение.* Обозначим концентрации реагирующих веществ:  $[SO_2] = a$ ,  $[O_2] = b$ ,  $[SO_3] = c$ . Согласно закону действия масс ско-

рости  $v$  прямой и обратной реакции до изменения объема:

$$v_{\text{пр}} = Ka^2b; v_{\text{обр}} = K_1c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза:  $[SO_2] = 3a$ ,  $[O_2] = 3b$ ;  $[SO_3] = 3c$ . При новых концентрациях скорости  $v'$  прямой и обратной реакции:

$$v'_{\text{пр}} = K(3a)^2(3b) = 27Ka^2b; v'_{\text{обр}} = K_1(3c)^2 = 9K_1c^2.$$

Отсюда:

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27Ka^2b}{Ka^2b} = 27; \frac{v'_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{9K_1c^2}{K_1c^2} = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования  $SO_3$ .

Скорость химической реакции зависит от многих факторов; наиболее изучено влияние температуры. С повышением температуры скорость реакции возрастает. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа *при повышении температуры на каждые 10 °C скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза.*

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^\circ - t_1^\circ}{10}},$$

где  $v_1$  – скорость реакции при температуре  $t_1^\circ$ ;  $v_2$  – скорость реакции при температуре  $t_2^\circ$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости (для большинства реакций равен 2–4). Это правило применимо для реакций, протекающих при сравнительно невысоких температурах. Для более широкого интервала температур используют уравнение Аррениуса

$$k = Z \cdot e^{-E_a/R \cdot T},$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $Z$  – число столкновений.

**Пример 2.** Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70 °C, если температурный коэффициент реакции равен 2.

*Решение.* Зависимость скорости химической реакции от

температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} ;$$
$$v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{T_1} 2^4 = 16v_{T_1}$$

Следовательно, скорость реакции  $v_{T_2}$  при температуре 70 °С больше скорости реакции  $v_{T_1}$  при температуре 30 °С в 16 раз.

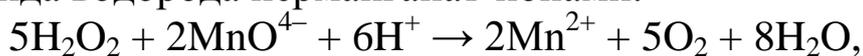
Увеличение скорости реакции с повышением температуры нельзя объяснить только увеличением числа столкновений между молекулами реагирующих веществ. Аррениус впервые высказал предположение, что в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, составляющие часть общего числа молекул.

*Энергия активации* – то избыточное количество энергии, по сравнению со средней величиной, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к химическому взаимодействию. Для химических реакций энергия активации колеблется от 50 до 400 кДж / моль. Молекулы, обладающие такой энергией, считаются активными. Эта энергия тратится на ослабление или разрушение внутренних связей реагирующих молекул, без чего невозможно перегруппировка атомов, ведущая к образованию молекул продуктов реакции. Кроме того, необходима затрата энергии на сближение молекул. Таким образом, энергия активации является энергетическим барьером химической реакции, а потому чем меньше энергия активации, тем больше число активных молекул, а, следовательно, и скорость химической реакции.

Энергию активации нельзя измерить непосредственно, например, калориметрическим методом, поскольку в активном состоянии молекулы существуют доли секунды. Для определения энергии активации используют уравнение Аррениуса. Это уравнение прямой ( $\ln k - 1 / T$ ), не проходящее через начало координат.

**Катализ.** Изменение скорости химической реакции под влиянием катализатора называется *катализом*.

*Катализаторами* называются вещества, которые, участвуя в процессе, изменяют скорость химической реакции, но остаются неизменными по количеству и химическому составу. Различают два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном* катализе и реагирующие вещества, и катализатор находятся в одной фазе (жидкой или газообразной). Одним из видов гомогенного катализа является *автокатализ*. В этом случае катализатором является один из продуктов реакции. Например, окисление пероксида водорода перманганат-ионами:



протекает медленно, но ионы  $\text{Mn}^{2+}$  ускоряют эту реакцию, по мере их накопления. Если необходимо, ускорить реакцию с самого начала, то в реакционную среду следует ввести некоторое количество соли марганца. При *гетерогенном* катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, т.е. между ними существует поверхность раздела.

Механизм действия катализатора в большинстве случаев сводится к снижению энергии активации. Катализатор одинаково изменяет энергию активации прямого и обратного процессов.

**Химическое равновесие.** Сущность любой химической реакции состоит в том, что исходные вещества в результате взаимодействия превращаются в продукты реакции. Большинство химических реакций являются обратимыми, т.е. протекают как в прямом направлении (слева направо), так и в обратном (справа налево), например, реакция синтеза аммиака:



Состояние системы, при которой скорости прямой и обратной реакций равны, называют *химическим равновесием*. В равновесной системе присутствуют все компоненты реакции, причём их концентрация при отсутствии внешних воздействий не изменяется.

Количественно любое химическое равновесие можно охарактеризовать *константой химического равновесия* (K), которая представляет собой *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведённых в соответствующие степени, равные стехиометрическим коэффициентам*. Например, для реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + eE$ :

$$K = \frac{[C]^c \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Константа химического равновесия данной реакции не зависит от концентрации компонентов, а зависит от температуры. В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия не входят никакие члены, относящиеся к твёрдым веществам, так как их концентрация или давление при постоянной температуре не изменяются. Константа равновесия связана с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции  $\Delta G^{\circ}_{298}$  уравнением:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -RT \cdot \ln K$$

По значению константы можно судить о направлении процесса при исходном соотношении концентраций реагирующих веществ, о максимально возможном выходе продукта реакции.

Химическое равновесие в системе при постоянных условиях (концентрации, температуре, давлении) может сохраняться как угодно долго. При изменении какого-либо параметра равновесие нарушается, и изменения будут происходить до тех пор, пока вновь не установится состояние равновесия, отвечающее новым условиям. Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается принципом Ле-Шателье, сформулированным в 1884 году:

*Если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, то равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.*

Так, согласно принципу Ле-Шателье, введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация вещества уменьшается. Например, введение дополнительного количества азота в синтезе аммиака (реакция 1), вызовет смещение равновесия в сторону прямой реакции, при этом выход аммиака увеличится. Наоборот, уменьшение концентрации азота приведёт к смещению равновесия в сторону обратной реакции – разложению аммиака.

Изменение давления влияет на состояние равновесия в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением объёма системы. В соответствии с принципом Ле-Шателье повышение дав-

ление смещает химическое равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объёма газообразных веществ. В случае синтеза аммиака (реакция 1) прямая реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ (из трёх моль водорода и одного моль азота образуется два моль аммиака). Поэтому увеличение внешнего давления приведёт к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

Согласно принципу Ле-Шателье повышение температуры вызывает смещение равновесия в направлении того процесса, течение которого сопровождается поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции и наоборот. В рассмотренном примере (реакция 1) прямой процесс образования аммиака происходит с выделением тепла, поэтому повышение температуры сместит равновесие в сторону обратной реакции и выход аммиака уменьшится.

Из сказанного следует, что применение принципа Ле-Шателье к обратимым химическим реакциям позволяет управлять химическими процессами, осуществляемыми как в лабораториях, так и в производстве.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Секундомер, пробирки, микрошпатель, фарфоровая ступка, кристаллический хлорид калия, дистиллированная вода, карбонат кальция (мел); растворы: тиосульфата натрия (1 н.), серной кислоты (2 н.), роданида натрия или роданида аммония (0,5 н., насыщенный), хлорида железа (III) (0,5 н., насыщенный), сульфата меди (1 н.), соляной кислоты (конц.).

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

#### **Опыт 1. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой**

*а) Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость гомогенной реакции:*

Взаимодействие водного раствора тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



Появление опалесценции в растворе от выделившийся свободной серы является признаком окончания реакции.

**Выполнение работы.** Приготовьте одинаковые объёмы растворов тиосульфата натрия различной концентрации, для чего

в три сухие пробирки внесите: в первую 5 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 10 капель воды, во вторую – 10 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 5 капель воды, в третью – 15 капель раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирки осторожно встряхните. Таким образом, концентрация  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (в моль) будет: в первой пробирке  $c$ , во второй пробирке –  $2c$ , в пробирке № 3 –  $3c$ .

В первую пробирку добавьте одну каплю 2 н. серной кислоты и включите секундомер, измерьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной помутнение. Аналогично повторите опыт для пробирок № 2 и № 3.

**Запись данных опыта.** Данные опыта занесите в таблицу. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. На оси абсцисс отложите относительные концентрации тиосульфата натрия, на оси ординат – соответствующие им скорости. Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость протекания реакции.

№ пробирки	Число капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель $\text{H}_2\text{O}$	Число капель раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$	Общее число капель	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время течения реакции (число секунд)	Скорость реакции $1/\tau, \text{c}^{-1}$
1	5	10	1	16	$c$		
2	10	5	1	16	$2c$		
3	15	0	1	16	$3c$		

*б) Зависимость скорости химической реакции от температуры*

**Выполнение работы.** В одну пробирку внесите 20 капель раствора тиосульфата натрия, в другую – 10 капель раствора серной кислоты 2 н.

Нагрейте оба раствора на 10–20 °С выше комнатной температуры. Затем, включив секундомер, слейте оба раствора в чистую пробирку. То же самое сделайте с этими растворами без нагревания.

**Запись данных опыта.** Сравните время прохождения реакции. Где быстрее появилось помутнение? Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

**Опыт 2. Влияние величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе**

*Растворение карбоната кальция в хлороводородной кислоте*

**Выполнение работы:** Возьмите два небольших примерно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите в фарфоровой ступке в порошок. Полученный порошок поместите в коническую пробирку. Второй кусок мела целиком опустите в другую пробирку. В обе одновременно добавьте одинаковое количество капель (10–20) хлороводородной кислоты плотностью  $1,19 \text{ г / см}^3$ . Отметьте время полного растворения мела в каждом случае.

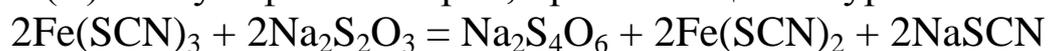
**Запись данных опыта.** Напишите уравнение соответствующей реакции. Почему скорость растворения мела различна?

**Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции:**

*Каталитическое восстановление железа (III)*

**Выполнение работы.** В две пробирки внесите 10 капель 0,5 н. раствора роданида калия или аммония и по 1 капле 0,5 н. раствора хлорида железа (III). Что наблюдаете? В одну из пробирок добавьте 1 каплю 1 н. раствора сульфата меди. В обе пробирки внесите по 10 капель тиосульфата натрия. Наблюдайте различную скорость обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия.

**Запись данных опыта.** Отметьте все наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакции взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом калия, в результате которого образуется  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  красного цвета. В реакции восстановления железа (III) в железо(II) тиосульфатом натрия, протекающей по уравнению:



отметьте какую окраску имеет  $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ ? Что является катализатором в данном опыте?

**Опыт 4. Смещение химического равновесия обратимых реакций**

*Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия*

**Выполнение работы.** В четыре пробирки внесите по 5–7 капель 0,0025 н. растворов хлорида железа (III) и роданида натрия. Растворы размешайте стеклянной палочкой. Одну про-

бирку с полученным раствором сохраните для сравнения результатов опыта. В остальные добавьте следующие реактивы: в первую – 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю насыщенного раствора роданида калия, в третью – несколько кристалликов хлорида калия. Сравните интенсивность полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

**Запись данных опыта.** Составьте уравнение соответствующей обратимой реакции и напишите выражение константы равновесия.

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?

2. Какое вещество придаёт раствору красную окраску?

3. Как изменяется интенсивность окраски раствора, и в каком направлении смещается равновесие данной системы при добавлении: а) хлорида железа (III); б) роданида калия; в) хлорида калия?

4. Как изменится при этом в каждом случае концентрация компонентов равновесной системы?

#### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Напишите выражение скорости реакций:



Как изменится скорость реакций а) и в) при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?

2. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если при повышении температуры от 10 до 50 °С скорость реакции увеличилась в 16 раз.

3. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 1,5. Во сколько раз увеличится скорость данной реакции при повышении температуры на 30 °С?

4. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?

5. В каком направлении сместится равновесие следующих обратимых реакций:



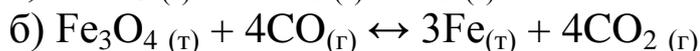
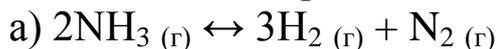
при понижении температуры; при повышении давления?

6. Определите константу равновесия реакции:



если при температуре порядка  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  равновесная смесь содержит:  $CO_2 - 4 \%$ ;  $H_2 - 64 \%$ ;  $H_2O - 16 \%$ ;  $CO - 16 \%$ .

7. Напишите выражения констант равновесия для реакций:



Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?

8. Определите значение  $\Delta G^{\circ}_{298}$  и константу химического равновесия Кр при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  для системы:



9. В какую сторону сместится равновесие в системе, если повысить  $t^{\circ}$ ,  $p$  и  $C$  одного из исходных веществ?



Записать выражение константы равновесия для приведённых выше обратимых систем.

10. Реакция протекает по уравнению



Как следует изменить давление в системе, чтобы скорость реакции увеличилась в 8 раз?

### Лабораторная работа № 3

#### Свойства растворов электролитов

*Цель работы:* Изучение свойств электролитов и ионных равновесий в водных растворах.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При растворении в воде, как в одном из сильно полярных растворителей, вещества претерпевают значительные изменения. В ряде случаев это проявляется в электрической проводимости водных растворов, а иногда и в полном химическом превращении

растворенных веществ. Электрическая проводимость является следствием электролитической диссоциации веществ, относящихся к электролитам.

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

Электролитическая диссоциация в растворе протекает в результате межмолекулярного взаимодействия электролита с полярными молекулами растворителя и гидратации образовавшихся ионов.

Согласно современной классификации все электролиты делятся на большие группы: неассоциированные электролиты и ассоциированные электролиты. Неассоциированные электролиты (иногда их называют сильными) обязательно в растворах полностью диссоциированы. Степень диссоциации неассоциированных (или сильных) электролитов  $\alpha = 1$  всегда.

Ассоциированные электролиты делятся на три группы. Первая – слабые электролиты, которые существуют в растворе, как в виде простых ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. Причиной диссоциации слабых электролитов является преобладание вклада ковалентности в связи между атомами. Вторая группа ассоциированных электролитов – ионные ассоциаты.

К ним относятся концентрированные растворы ( $> 0,1$  м) хорошо диссоциирующих электролитов, в которых возможно взаимодействие разноименных и даже одноименных ионов. Ионные ассоциаты – это образование, которые существуют благодаря электростатическому взаимодействию. Больше всего среди ионных ассоциатов ионных пар, ионных тройников (из трех ионов), ионных квадруполь (из четырех ионов).

Третья группа ассоциированных электролитов – различные комплексные частицы (как ионные, так и молекулярные комплексы), в которых имеет место донорно-акцепторная связь.

При современной классификации один и тот же электролит может относиться к разным группам в зависимости от вида растворителя, от концентрации раствора и от температуры. Поэтому тот же KCl может относиться к разным группам электролитов.

Например, KCl в водном растворе при концентрации 0,01 моляльности и 298,15 К относится к группе неассоциированных

(сильных) электролитов; в водном растворе при 2-моляльной концентрации относится уже к группе ионных ассоциатов.

А в бензольном растворе, в котором диэлектрическая проницаемость невелика, KCl типичный слабый электролит.

Наличие самых разнообразных частиц в растворах существенно затрудняют классификацию электролитов. Старое «качественное» деление электролитов на сильные и слабые устарело, поскольку не дает возможности во всех случаях поставить четкую, количественную границу, привести количественную обработку данных.

К неассоциированным (сильным) электролитам относятся: соляная (HCl), серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), азотная (HNO<sub>3</sub>), бромоводородная (HBr), иодоводородная (HI), хлорная (HClO<sub>4</sub>) кислоты; растворимые в воде основания, кроме гидроксида аммония.

К первой группе ассоциированных (слабых) электролитов относятся: угольная (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), сероводородная (H<sub>2</sub>S), циановодородная (HCN), уксусная (CH<sub>3</sub>COOH), азотистая (HNO<sub>2</sub>), сернистая (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) кислоты; все нерастворимые в воде основания и гидроксид аммония, соли катионов, обладающие сильным поляризующим действием на анион, например: HgCl<sub>2</sub>, Fe(SCN)<sub>3</sub>.

Слабые электролиты в процессе диссоциации подчиняются закону действующих масс. Между ионами и недиссоциированными молекулами устанавливается равновесие, которое характеризуется константой равновесия, называемой константой диссоциации K<sub>d</sub> (константой ионизации).

Неассоциированные (сильные) электролиты в растворах полностью диссоциированы. Понятие о константе диссоциации неприменимо к сильным электролитам из-за отсутствия в их растворах молекул, находящихся в равновесии с ионами.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Оборудование: пробирки, штатив, микрошпатель, прибор для испытания электрической проводимости, универсальная индикаторная бумага.

Растворы: хлороводородной кислоты (0,1 М и 2 н.); уксусной кислоты (0,1 М и 2 н.); серной кислоты (0,1 М и 2 н.); гидроксида натрия (0,1 М); гидроксида бария (0,02 М); фенолфталеина.

Сухие вещества: хлорид аммония, сахар, хлорид натрия, мрамор.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

#### **Опыт 1. Сравнение электрической проводимости раствора**

В прибор для испытания электрической проводимости растворов налейте дистиллированную воды, опустите предварительно промытые дистиллированной водой электроды, включите вилку прибора в электрическую сеть. Загорается ли лампа? Проводит ли вода электрический ток? Внесите в стакан с водой 4–5 микрошпателя измельченного сахара. Является ли проводником раствор сахара? В сухой стакан насыпьте поваренную соль так, чтобы она покрывала дно стакана. Опустите в соль электроды. Проводит ли ток сухая соль? Прилейте в стакан с солью дистиллированной воды и опустите электроды. Что наблюдается?

Исследуйте электрическую проводимость каждого из четырех 0,1М растворов:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ . После каждого испытания выключайте прибор из электрической сети и промывайте электроды дистиллированной водой. Отметьте визуально степень накала лампы. По степени накала лампы сделайте вывод: неассоциированным (сильным) или ассоциированным (слабым) электролитом является растворенное в воде вещество.

Сделайте заключение о типах химической связи в исследуемых соединениях. Запишите уравнения диссоциации электролитов.

#### **Опыт 2. Влияние одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита (смещение равновесия диссоциации)**

В пробирку налейте разбавленный раствор аммиака и добавьте 2–3 капли фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин приобретает малиновую окраску? Раствор разделите на две части. Одну оставьте для сравнения, а в другую всыпьте немного твердого хлорида аммония и хорошо размешайте. Сравните окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке.

Напишите схему равновесия в растворе аммиака. Объясните изменение цвета раствора, исходя из принципа Ле-Шателье и

константы диссоциации. Сделайте вывод о влиянии одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита.

### **Опыт 3. Смещение ионного равновесия**

3.1. Равные объемы двух растворов одинаковой концентрации (уксусной кислоты и аммиака) слейте вместе и испытайте электрическую проводимость. Объясните разницу в степени накала лампы в этом случае и в случае прохождения тока через растворы уксусной кислоты и аммиака, взятые отдельно (Опыт 1). Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции.

3.2. Исследуйте отдельно электрическую проводимость 0,02 М раствора серной кислоты и 0,02 М раствора гидроксида бария. Затем исследуйте электрическую проводимость 0,02 М раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в присутствии 0,02 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для этого в прибор для испытания электрической проводимости растворов поместите раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и добавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина. Раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  добавляйте по каплям из пипетки.

Наблюдайте за изменением окраски индикатора и степенью накала лампы. Какова электрическая проводимость раствора в момент исчезновения окраски индикатора (в точке эквивалентности)? Что происходит при добавлении к раствору избытка серной кислоты? Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Сделайте заключение о направлении смещения ионного равновесия.

### **Опыт 4. Сравнение химической активности сильных и слабых кислот**

В одну пробирку внесите 3–4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты, в другую столько же 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Выберите два приблизительно одинаковых по величине кусочка мрамора, бросьте по одному в каждую пробирку. Какой газ выделяется? В какой пробирке процесс идет с большей скоростью? От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? В растворе какой кислоты концентрация водородных ионов больше? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Сделайте вывод об относительной химической активности сильных и слабых кислот.

### Опыт 5. Приближенное определение рН раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги

Для приближенного определения рН раствора пользуются универсальными индикаторами, представляющими собой смесь нескольких индикаторов с различными областями перехода окраски, или универсальной индикаторной бумагой. По прилагаемой к ней цветной шкале устанавливают, при каких значениях рН индикаторная бумага окрашивается в тот или иной цвет.

Стеклянной палочкой перенесите 2–3 капли исследуемых 0,1 н. растворов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ) на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску еще сырого пятна с цветной шкалой. Сделайте вывод о приближенном значении рН растворов сильных и слабых электролитов одинаковой концентрации.

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Проводят ли электрический ток следующие системы:  
а) сжиженный хлороводород; б) водопроводная вода; в) дождевая вода; г) расплавленный гидроксид натрия?

2. Увеличится или уменьшится концентрация ионов водорода в растворах кислот при введении в них одноименных анионов:  
а)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; б)  $\text{HCN}$ ; в)  $\text{HNO}_3$ ; г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

3. Могут ли концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в водных растворах электролитов и неэлектролитов равняться нулю?

4. Присутствие каких анионов наиболее вероятно в растворе ортофосфорной кислоты и чем это объясняется?

5. Покажите, как взаимосвязаны рН, рОН, рК.

6. Вычислите концентрацию  $\text{H}^+$  и рН среды, если концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов равна: 1)  $10^{-8}$  моль / л; 2)  $10^{-2}$  моль / л.

7. Какова концентрация (моль / л)  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -ионов в растворе, если его рН = 4,3?

8. Вычислите концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов в растворе с рН = 9,4?

9. Как изменяется сила кислот в ряду  $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$  и чем это объясняется? Сравните константы ионизации кислот.

10. Определите значения рН и рОН 0,023 М раствора соляной кислоты.

11. Определите значения рН и рОН 0,002 М раствора хлорноватистой кислоты.

### **Лабораторная работа № 4** **Изучение окислительных свойств перманганата калия** **в различных средах**

*Цель работы:* изучить окислительно-восстановительные реакции, научиться составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций, определять окислитель и восстановитель, расставлять коэффициенты.

#### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**Окислительно-восстановительными** называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов.

**Окислением** называется процесс повышения, а восстановлением – понижения степени окисления. Атом, молекула или ион, в котором степень окисления элемента повышается, называется **восстановителем**, а в котором понижается – **окислителем**.

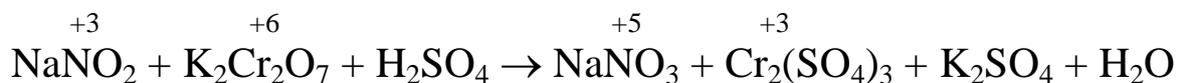
Согласно *электронной теории* (Писаржевский Л. В., 1914), изменение степеней окисления в окислительно-восстановительных реакциях обусловлено отдачей электронов восстановителем и присоединением их окислителем. Окислителями являются простые вещества – неметаллы (галогены, кислород, сера и др.), а также кислоты и соли, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , и др.).

Восстановителями являются металлы, некоторые неметаллы (водород, углерод, кремний) и соединения, в которых имеется атом в низшей степени окисления ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  и др.).

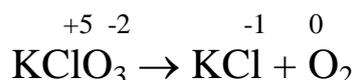
Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от «партнера» и условий проведения реакции. О таких веществах говорят, что они обладают окислительно-восстановительной двойственностью; к ним относятся нитриты, сульфиты,  $\text{MnO}_2$  и др.

Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

1. Межмолекулярное окисление-восстановление. Это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами, например:



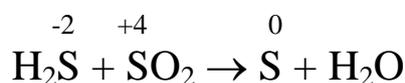
2. Внутримолекулярное окисление-восстановление. Это реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов разных элементов, входящих в состав одного и того же вещества, например:



3. Диспропорционирование. Это реакции, в которых происходит увеличение и уменьшение степени окисления одного и того же элемента (окислителем и восстановителем является одно и то же вещество):



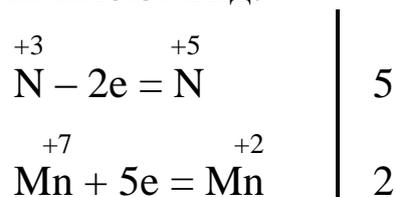
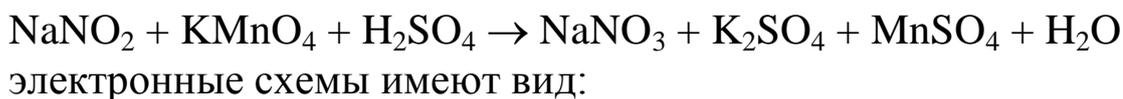
4. Контрдиспропорционирование. Это реакции, в которых участвуют два вещества с атомами одного и того же элемента в разных степенях окисления:



Определение стехиометрических коэффициентов перед веществами в реакциях окисления-восстановления проводят двумя методами: *электронного баланса* и *полуреакций*.

### 1. Метод электронного баланса

В этом методе сущность окислительно-восстановительных процессов выражают электронными схемами. Например, для реакции:



Цифры 5 и 2 – множители, которые являются коэффициентами при формулах восстановителя (нитрита натрия) и окислите-

ля (перманганата калия). Подставив их в левую и правую части схемы и учитывая, что на связь с ионами  $K^+$  и  $Mn^{2+}$  расходуется 3 моль  $H_2SO_4$ , получают уравнение:



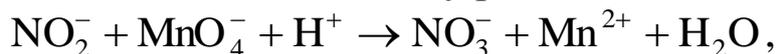
## 2. Метод полуреакций

Этот метод используется для реакций в растворах электролитов. Он основан на составлении уравнений двух полуреакций (отдельно для процессов окисления и восстановления) с их последующим суммированием. В уравнениях полуреакций должны выполняться законы сохранения вещества (сумма атомов в левой и правой частях должна быть одинаковой) и сохранения энергии (суммарный заряд всех частиц в левой и правой частях должен быть одинаковым).

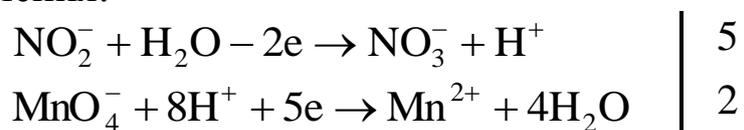
Например, для реакции:



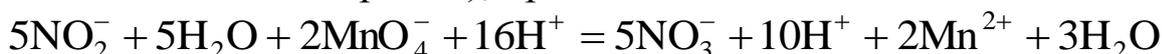
вначале необходимо составить схему реакции в ионном виде:



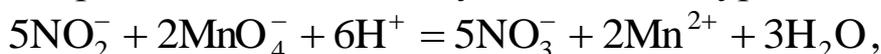
а затем записать полуреакции отдельно для процессов окисления и восстановления:



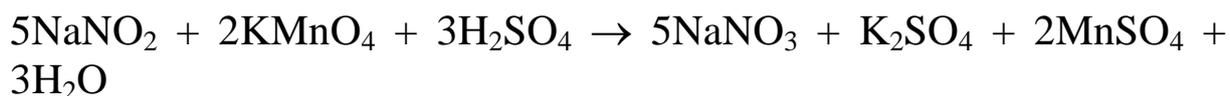
Помножив полуреакцию окисления на число 5, а полуреакцию восстановления на число 2 (при этом уравнивается и сокращается число электронов), производим их сложение:



Сократив подобные, получаем ионное уравнение:



в соответствии с которым молекулярное уравнение реакции имеет вид:



Полуреакции имеются в справочниках, но их обычно составляют самостоятельно, руководствуясь следующими правилами:

1. В *кислой среде* восстановитель присоединяет атомы кислорода от воды, при этом образуются  $H^+$  – катионы; окислитель,

наоборот, отдает атомы кислорода катионам водорода, при этом образуется вода.

2. В нейтральной и щелочной средах восстановитель присоединяет атомы кислорода от  $\text{OH}^-$ -ионов (один атом от двух ионов), при этом образуется вода; окислитель, наоборот, отдает атомы кислорода молекулам воды, при этом образуются  $\text{OH}^-$ -ионы (два иона из одной молекулы).

### **ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ**

Пробирки, штативы.

Растворы:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Порошок  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ**

#### **Опыт 1. Соединение серы (IV) в окислительно-восстановительных реакциях**

В одну пробирку внесите 10–12 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в другую – такое же количество раствора сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  и отметьте окраску раствора. В обе пробирки добавьте по несколько капель 2 н. серной кислоты и по 2–3 микрошпателя кристаллического сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Как изменилась окраска в первой пробирке, и почему помутнел раствор во второй пробирке?

Какова степень окисления серы в сульфите натрия? Окислительные или восстановительные свойства проявил сульфит натрия в проделанных реакциях и почему? Запишите уравнения реакций. Сравнивая электродные потенциалы соответствующих систем, подтвердите расчётом возможность протекания выполненных реакций.

#### **Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода**

$\text{H}_2\text{O}_2$  – окислитель. В пробирку поместить 5 – 6 капель раствора пероксида водорода, подкислить раствор 3 каплями серной кислоты и добавить одну каплю раствора йодида калия. Наблюдать появление малинового окрашивания. На образование какого продукта оно указывает?

Написать уравнение реакции. Определить в ней коэффициенты методом полуреакций. Указать окислитель и восстановитель.

$H_2O_2$  – восстановитель. В пробирку поместить 5–6 капель раствора перманганата калия, подкислить раствор 5 каплями серной кислоты и добавить одну каплю раствора пероксида водорода. Наблюдать выделение газообразного продукта (какого?).

Написать уравнение реакции, учитывая, что продуктами её протекания являются кислород, сульфат марганца (II), сульфат калия и вода. Определить в ней коэффициенты методом полуреакций. Указать окислитель и восстановитель. Повторить эксперимент, заменив перманганат калия на дихромат калия.

### **Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов**

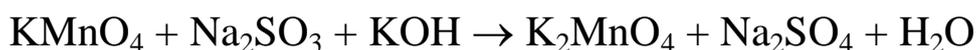
Перманганат-ион  $MnO_4^-$  является сильным окислителем. В зависимости от среды восстановление перманганат-ионов происходит по-разному.

1. *Восстановление  $MnO_4^-$  в кислой среде.* В пробирку поместить 3–4 капли перманганата калия, добавить 5–10 капель  $H_2SO_4$ , а затем внести один микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Что наблюдается при этом?

Написать уравнение реакции самостоятельно, учитывая, что продуктами являются сульфат марганца (II), сульфат натрия, сульфат калия и вода. К какому типу относится эта окислительно-восстановительная реакция? Определить в ней коэффициенты методом полуреакций.

2. *Восстановление  $MnO_4^-$  в нейтральной среде.* Опыт проводится аналогично описанному в пункте 1, только вместо серной кислоты в пробирку прибавить воду (5–8 капель), а затем один микрошпатель кристаллического сульфита натрия. В растворе образуется коричневый осадок оксида марганца (IV), а сульфит натрия окисляется до сульфата натрия. Написать уравнение реакции самостоятельно и найти коэффициенты методом полуреакций.

3. *Окислительные свойства  $MnO_4^-$  в сильно щелочной среде.* Порядок проведения опыта аналогичен опыту 1: к раствору перманганата калия добавить 10 капель концентрированной щелочи КОН, затем всыпать один микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Схема реакции:



Примечание: Если добавляется щелочь NaOH, то в качестве продуктов образуются одновременно манганат натрия и манганат калия.

В отчете описать опыт, отметить окраску манганата калия, привести уравнение реакции и подобрать в нём коэффициенты методом полуреакций.

Найти коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций методом полуреакций. К каким типам ОВР они относятся?

Вывод о влиянии среды на окислительные свойства перманганата калия рекомендуется сделать по следующей схеме:



Записать против каждой стрелки соответствующий продукт (по опытам 1, 2, 3 и 4) с указанием его окраски. В какой среде перманганат-ион восстанавливается максимально, а в какой – минимально?

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

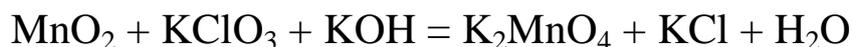
1. Дать определение окислительно-восстановительной реакции.
2. Назвать виды окислительно-восстановительных реакций.
3. Сформулировать правила составления (на примере  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) полуреакции восстановления в кислой, щелочной и нейтральной средах.
4. Определите стехиометрические коэффициенты в реакции:



5. Определите стехиометрические коэффициенты в реакции:



6. Определите стехиометрические коэффициенты в реакции:



7. Приведите примеры веществ, обладающих окислительно-восстановительной двойственностью.

8. Назовите типичные окислители, применяемые в лабораторной работе.

9. Назовите типичные восстановители, применяемые в лабораторной работе.

## Лабораторная работа № 5

### Коррозия металлов

*Цель работы:* Изучение процесса коррозии и некоторых методов защиты металлов от коррозии.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

**Коррозия** – это самопроизвольное разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы *окисляются* и образуются термодинамически более устойчивые соединения – оксиды, гидроксиды, соли.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

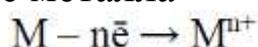
**Химическая коррозия** происходит в средах, не проводящих электрический ток. По условиям протекания различают: а) газовую коррозию сухими окислительными газами (кислородом, галогенами, диоксидом серы и др.) при повышенной температуре и б) коррозию в жидких неэлектролитах (бензине, масле и др.). Сущность химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла на окислитель. Примером такого типа процесса коррозии является окисление металлов кислородом по уравнению в общем виде:



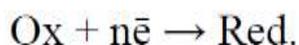
**Электрохимическая коррозия** происходит в средах, имеющих ионную проводимость (в растворах электролитов, во влажном воздухе, в почве) и сопровождается возникновением внутри

металла электрического тока в результате образования *коррозионных гальванических элементов*. Последние образуются вследствие энергетической неоднородности отдельных участков поверхности металла, дефектов структуры, наличия примесей, контактов разнородных металлов в присутствии электролита, разности температур и т.д.

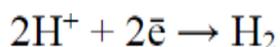
Движущей силой электрохимической коррозии является разность электродных потенциалов пассивных (катодных) и активных (анодных) участков. При этом происходит анодное окисление металла



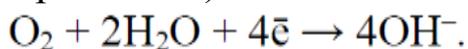
и катодное восстановление окислителя (Ox)



Наиболее часто при коррозии наблюдается восстановление водорода в кислой среде (коррозия с водородной деполяризацией)



или кислорода, растворенного в воде (коррозия с кислородной деполяризацией)



**Скорость коррозии** зависит от природы металла, строения его поверхности, температуры, свойств внешней среды и других факторов.

Существуют металлы, такие как хром, алюминий, никель, цирконий и др., способные *пассивироваться*, т.е. переходить в состояние повышенной коррозионной устойчивости. Это происходит благодаря образованию на их поверхностях плотных защитных оксидных или иных пленок, имеющих хорошее сцепление с металлом.

Некоторые ионы активируют металл, препятствуя их пассивации. Так, ионы  $Cl^-$  способствуют растворению защитных пленок и облегчают переход ионов металла в раствор.

**Методы для борьбы с коррозией** основаны на

1) изменении свойств агрессивной среды, добавляя в нее небольшие количества веществ – замедлителей коррозии, называемых **ингибиторами**;

2) изменении свойств корродирующего металла путем легирования, т.е. введения в его состав определенных компонентов

(хрома, никеля, вольфрама и др.), вызывающих пассивирование металла;

3) изолировании металла от среды путем создания на его поверхности защитной пленки;

4) применении электрохимической защиты.

В качестве покрытий используют различные материалы: металлические и неметаллические, в частности лаки, краски, пластмассы, фосфатные, нитридные и оксидные пленки. Последние образуют на поверхности металлов при соприкосновении с воздухом или при искусственном окислении с использованием сильных окислителей (азотной кислоты, дихромата калия и др.).

**Металлические покрытия** по характеру защитного действия против коррозии разделяют на **катодные** и **анодные**.

К **катодным** относятся покрытия, электродные потенциалы которых в данной среде имеют большие значения, чем потенциал основного металла.

В этом случае металл может быть защищен от коррозии лишь при условии целостности покрытия. При повреждении катодного покрытия (или наличии пар) возникает гальванический элемент, в котором основной металл (с меньшим потенциалом) служит анодом и растворяется. Примерами катодных покрытий из стали являются Cu, Ni, Sn, Ag.

**Анодные** покрытия характеризуются меньшими значениями электродных потенциалов, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали. При обыкновенной температуре на воздухе на поверхности цинка образуется оксидная пленка, защищающая его от дальнейшего окисления. В растворе электролита анодное покрытие, в частности цинк на железе, растворяется и тем самым защищает от коррозии основной металл, являющийся в возникшей гальванической паре катодом.

К **электрохимическим методам** относятся:

а) протекторная защита путем присоединения к конструкции более активного металла (протектора), который является анодом и окисляется;

б) защита за счет извне приложенного тока, для чего металлическое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, становится катодом и не окисляется.

### **ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ**

*Приборы:* U-образная трубка, пробирки, наждачная бумага, железные гвозди, железо оцинкованное, железо луженное (полоски), алюминий (гранулированный), алюминиевая фольга, уротропин.

*Растворы:* соляная кислота (0,1 н., 2 н., плотностью 1,19 г / см<sup>3</sup>), серная кислота (2 н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5 н.), азотная кислота (плотностью 1,4 г / см<sup>3</sup>), сульфат меди (II) (0,5 н.), хлорид меди (II) (0,5 н.).

### **ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ**

#### **Опыт 1. Электрохимическая коррозия металлов**

##### **а) Фиксация процесса электрохимической коррозии**

*Выполнение опыта.* Укрепите U-образную трубку в зажиме штатива и наполните ее на  $\frac{3}{4}$  объема 0,1 н. раствором соляной кислоты. Добавьте в трубку несколько капель раствора гексацианоферрата (III) калия ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ), который является чувствительным реактивом на ионы  $Fe^{2+}$  и дает с ним синее окрашивание.

Вставьте в одно колено трубки графитовый электрод, а в другое железный электрод (или железный гвоздь). Соедините электроды с гальванометром.

Обратите внимание на отклонение стрелки прибора, выделение газа у одного из электродов и посинение раствора у другого электрода.

*Запись данных опыта.* Объясните наблюдаемые явления, для этого ответьте на следующие вопросы:

а) о чем свидетельствует отклонение стрелки гальванометра?

б) существует ли аналогия между коррозионными процессами и процессами, протекающими при работе гальванического элемента как источника тока?

в) анодом или катодом является корродирующий металл?

г) свидетельствует ли синее окрашивание раствора в присутствии гексацианоферрата (III) калия об окислении железа?

Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

### **б) Взаимодействие цинка с серной кислотой в присутствии других металлов и их солей**

*Выполнение опыта.* Внесите в две пробирки по 5–6 капель 2н. серной кислоты и по кусочку цинка.

В одной пробирке коснитесь кусочка цинка медной проволокой. Как при этом изменяется интенсивность выделения водорода и на каком из металлов он выделяется? Удалите медную проволоку и убедитесь, что интенсивность выделения водорода снова замедляется.

В другую пробирку прибавьте каплю 2 н. раствора сульфата меди. Как при этом изменяется интенсивность выделения водорода? Что появилось на поверхности цинка в присутствии сульфата меди?

*Запись данных опыта.* Напишите уравнение реакции взаимодействия цинка с серной кислотой. Объясните, в чем проявляется влияние металлической меди и раствора соли меди на процесс окисления цинка. Какой металл является катодом и анодом при образовании гальванической пары цинка с медью? Какой из металлов при этом подвергается коррозии? Сделайте выводы на основе сравнения электродных потенциалов металлов (см. Приложение).

### **Опыт 2. Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия**

*Выполнение работы.* В две пробирки поместите по кусочку алюминия. Добавьте в одну из пробирок 5–8 капель 0,5 н. раствора сульфата меди, а в другую столько же раствора хлорида меди.

Отметьте различный результат действия растворов солей меди на металлический алюминий. В присутствии какой соли алюминий быстрее покрывается налетом меди?

*Запись данных опыта.* Напишите уравнение реакции восстановления меди алюминием. В выводах сделайте заключение о влиянии хлорид-ионов на состояние оксидной пленки алюминия.

### **Опыт 3. Защита металлов от коррозии**

#### **а) Пассивация алюминия**

*Выполнение работы.* В пробирку с 2 н. раствором соляной кислоты (5–6 капель) опустите полоску алюминиевой фольги. Наблюдайте выделение водорода. Напишите уравнения реакций.

Удалите алюминий из пробирки, ополосните его водой и опустите на 2–3 мин в сосуд с раствором концентрированной азотной кислоты. После этого ополосните алюминий водой и повторно опустите в пробирку с раствором соляной кислоты.

*Запись данных опыта.* Выделяется ли водород после взаимодействия алюминия с азотной кислотой? Растворяется ли при этом алюминий? В выводе объясните, что произошло с алюминием после выдержки его в азотной кислоте.

### **б) Анодные и катодные металлические покрытия**

*Выполнение опыта.* В две пробирки налейте на  $\frac{1}{2}$  их объёма дистиллированной воды и по 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты. В обе пробирки добавьте по 2–3 капли гексацианоферрата (III) калия. Растворы перемешайте стеклянной палочкой.

В одну из пробирок опустите кусочек оцинкованного, а в другую луженого железа (покрытого оловом).

Почему в одной из пробирок через несколько минут появляется синее окрашивание? Для ответа на данный вопрос можно обратиться к описанию и результатам опыта 1. Можно ли системе «основной металл-покрытие» рассматривать как гальванический элемент?

*Запись данных опыта.* Выпишите значения электродных потенциалов металлов, участвовавших в образовании гальванических пар (см. Приложение). Напишите уравнения электродных реакций, происходящих при коррозии оцинкованного и луженого железа. Укажите, в каком случае покрытие является катодным либо анодным. В выводе отметьте, при использовании какого покрытия его местное разрушение приведет к коррозии основного металла (железа). Когда более рационально применение анодного покрытия, когда – катодного?

### **в) Действие ингибитора на процесс коррозии железа**

*Выполнение опыта.* В две пробирки налейте  $\frac{1}{4}$  объема 2 н. раствора серной кислоты и по 1 капле раствора гексацианоферрата (III) калия. В одну из пробирок добавьте один микрошпатель уротропина. Два гвоздика очистите наждачной бумагой и опустите в каждую пробирку.

Путем сравнения интенсивности синей окраски растворов отметьте различную скорость окисления железа в пробирках.

*Запись данных опыта.* Напишите уравнения реакции взаи-

модействия железа с серной кислотой и полученного сульфата железа (II) с гексацианоферратом (III) калия. В выводах укажите, какое действие оказал уротропин на скорость коррозии железа.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. В чем отличие электрохимической коррозии от химической? Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?

2. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо?

3. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее?

4. Какой металл будет первым разрушаться в процессе коррозии в следующих парах: алюминий – медь, медь – никель, железо – никель?

5. В каком случае коррозия железа при повреждении покрытия будет происходить быстрее: в случае хромированного железа или никелированного?

6. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Каков состав продуктов коррозии железа?

7. Возможна ли коррозия олова в водном растворе с  $\text{pH} = 6$  при контакте с воздухом. При каких значениях  $\text{pH}$  возможна коррозия с выделением водорода?

8. Приведите примеры металлов, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем  $\text{pH}$ : а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.

9. Приведите пример катодного покрытия для никеля. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в аэрируемом водном растворе и в солянокислой среде при частичном нарушении такого покрытия.

10. Приведите пример анодного покрытия для кадмия. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в сернокислом растворе и во влажном воздухе при частичном нарушении такого покрытия.

11. 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.

12. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с  $\text{pH} = 10$  в контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

### **Лабораторная работа № 6** **Исследование процесса электролиза** **водных растворов электролитов**

*Цель работы:* изучить особенности химических реакций под действием электрического тока.

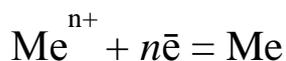
#### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

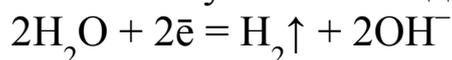
Пропускание тока через электролиты осуществляется с помощью электродов: катода, на котором происходит процесс восстановления, и анода, на котором осуществляется процесс окисления.

При электролизе растворов солей закономерности восстановления на катоде следующие.

1. Катионы металлов, расположенных в ряду напряжений правее железа (от кадмия до золота), восстанавливаются согласно уравнению:



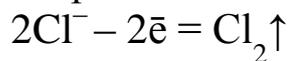
2. Катионы активных металлов, расположенных в левой части ряда напряжений (от лития до алюминия), не восстанавливаются. В этом случае на катоде происходит восстановление воды:



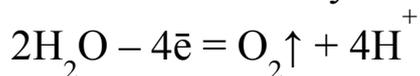
3. Катионы металлов, расположенных в средней части ряда напряжений (марганец, цинк, хром, железо и др.), восстанавливаются на катоде вместе с восстановлением воды, т.е. параллельно идут два процесса, уравнения которых приведены выше.

Закономерности окисления на аноде следующие.

1. Простые анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), кроме  $\text{F}^-$ -ионов, окисляются с образованием соответствующих простых веществ, например:

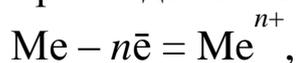


2. Сложные анионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др.) и  $\text{F}^-$ -ионы не окисляются. В этом случае на аноде происходит окисление воды:

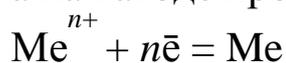


Эти закономерности относятся к электролизу с инертным (нерастворимым) электродом: платина, графит, электродная сталь.

Но если анод изготовлен из металла, соль которого является электролитом, то в этом случае сам анод окисляется, переходя в раствор в виде катионов



а на катоде происходит восстановление этого же металла



Такой электролиз называется электролизом с активным (растворимым) анодом.

При первом приближении для решения вопроса о том, какие конкретно вещества получатся на электродах, можно пользоваться величиной стандартных электродных потенциалов (см. Приложение 1).

При определении природы продуктов электролиза необходимо различать *электролиз растворов* и *электролиз расплавов*; *электролиз с инертными электродами* и *электролиз с активным анодом*.

Количественные соотношения электролиза были установлены Фарадеем и излагаются двумя законами.

**I закон Фарадея:** масса вещества, претерпевшего превращение на электроде, пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества.

**II закон Фарадея:** при электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

Для превращения одного эквивалента вещества требуется 96500 кулон электричества (постоянная Фарадея, равная произведению постоянной Авогадро на заряд электрона).

Математически законы Фарадея отражает следующее уравнение:

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} I t}{F},$$

где  $m$  – масса превращенного вещества, г;  $M_{\text{ЭК}}$  – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время, с;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

U-образный электролизер, графитовые электроды, выпрямитель, пробирки.

Растворы: сульфат натрия (0,5 М), сульфат меди (II) (0,5 М), иодид калия (0,5 М), фенолфталеин, лакмус, крахмал.

Описанные ниже опыты проводят на установке, представленной на рис. 1. Электролизер заполнен рабочим раствором соли на  $\frac{3}{4}$  объема. После каждого опыта электролизер и электроды тщательно промывают проточной водой.

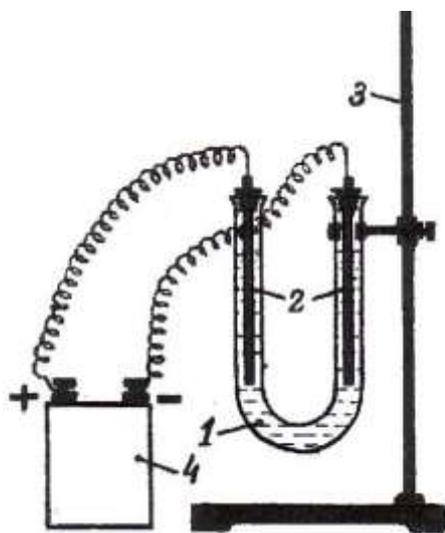


Рис. 1. Прибор для электролиза: 1 – U-образный электролизер, 2 – электроды, 3 – штатив, 4 – источник постоянного тока

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

### Опыт 1. Электролиз раствора сульфата натрия

В пробирке смешайте приблизительно  $\frac{1}{2}$  объема пробирки раствора сульфата натрия с  $\frac{1}{4}$  объема пробирки раствора лакмуса и смесь перенесите в электролизер. В оба колена электролизера опустите графитовые (инертные) электроды, присоединенные к источнику тока. Пропустите через раствор постоянный электрический ток в течение нескольких минут. Обратите внимание на выделение пузырьков газа на электродах и на изменение окраски раствора.

Для того чтобы объяснить наблюдения, необходимо проанализировать возможные процессы на обоих электродах и определить какие вещества на них получились. Сульфат натрия в водном растворе диссоциирует:



**На катоде** из двух возможных процессов восстановления:



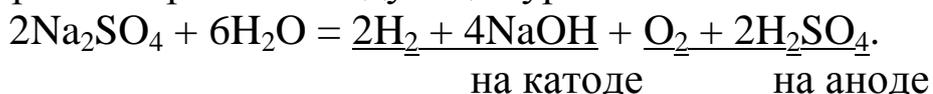
выбираем тот, которому отвечает *большее значение электродного потенциала*, т.е. процесс *восстановления воды*.

**На аноде** из двух возможных процессов окисления:



выбираем тот, которому отвечает *меньшее значение электродного потенциала*, т.е. процесс *окисления воды*.

Таким образом, *на катоде* получили водород, а в катодном пространстве гидроксид натрия; *на аноде* – кислород, а в анодном пространстве – серную кислоту. Это и объясняет наблюдения: выделение пузырьков газа с поверхности обоих электродов и изменение окраски индикатора в обоих коленах электролизера. С ионами соли превращений на электродах не произошло, соль сыграла роль электропроводника, создав электропроводность системы, в которой прошел процесс разложения воды. Суммарно электролиз отражает следующее уравнение:



## **Опыт 2. Электролиз раствора йодида калия**

В пробирку на  $\frac{3}{4}$  объема налейте раствор иодида калия (KI), добавьте 3 – 4 капли фенолфталеина и 5 – 6 капель крахмального клейстера. Приготовленную бесцветную смесь перенесите в электролизер и опустите в него графитовые электроды. В течение нескольких минут пропустите через раствор электрический ток.

Отметьте изменение цвета раствора в обоих пространствах электролизера. Объясните наблюдения: на присутствие каких частиц указывает малиновая окраска фенолфталеина и темно-синяя крахмала.

Запишите уравнения полуреакций, которые могут протекать на катоде и аноде соответственно. По величинам электродных потенциалов (см. Приложение) определите те, которые реально протекают в данном опыте. В выводе запишите суммарное уравнение электролиза, указав продукты реакции.

## **Опыт 3. Электролиз раствора сульфата меди (II)**

Налейте в электролизер раствор сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ . Опустите черные графитовые электроды и пропустите в течение нескольких минут через раствор электрический ток. Наблюдайте, как изменяется цвет раствора, выделяется ли газ на электродах, отметьте появление на поверхности одного из электродов красного налета.

Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и на аноде. Сопоставляя величины электродных потенциалов, определите реальные процессы на электродах и объясните наблюдения. Запишите суммарное уравнение электролиза сульфата меди.

## **Опыт 4. Электролиз с растворимым анодом**

Воспользуйтесь системой, приготовленной в предыдущем опыте 3, но осуществите переполюсовку электродов так, чтобы катод, получивший красный налет меди в опыте 3, превратился в анод. Для этого измените присоединение электродов к полюсам источника тока. Пропустите электрический ток через раствор. Что происходит с медью на аноде? Как изменился цвет анода? Как изменился цвет черного графитового катода?

Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и аноде. Учтите, что в данном опыте число конкурирующих восстановителей на аноде возрастает до трех:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cu. Срав-

ните величины электродных потенциалов для каждого из них, определите реализуемый процесс и сопоставьте с наблюдениями. Сделайте вывод. С какой целью можно использовать процессы электролиза с растворимым анодом?

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Приведите примеры металлов, которые можно получить электролизом растворов их солей.

2. Установите последовательность восстановления металлов из расплава смеси:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$

3. Газообразными продуктами электролиза каких солей являются только хлор и водород?

4. Электролиз раствора какой соли приводит к увеличению её концентрации в растворе:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ ?

5. Вычислите объем газа, выделившегося на аноде при электролизе раствора нитрата натрия за 1 час, если сила тока равна 5 А, а выход по току 90 %.

6. Пользуясь рядом напряжений металлов и значениями электродных потенциалов, покажите, какие металлы могут вытеснять водород из кислот и воды.

7. Кем были установлены количественные значения электролиза? Два закона?

8. Напишите уравнения полуреакций, которые могут протекать на графитовых электродах при электролизе водных растворов указанных ниже веществ, а также суммарное уравнение реально происходящего процесса электролиза:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	$\text{NiCl}_2$	$\text{NaBr}$	$\text{KOH}$	$\text{FeSO}_4$	$\text{CaI}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CoBr}_2$

9. Дайте определение процессу электролиза.

## **Лабораторная работа № 7**

### **Химические свойства металлов**

*Цель работы:* Изучение закономерностей протекания реакций металлов с водой и водными растворами кислот и щелочей.

### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Большинство элементов периодической системы Д. И. Менделеева относятся к металлическим. В обычных условиях метал-

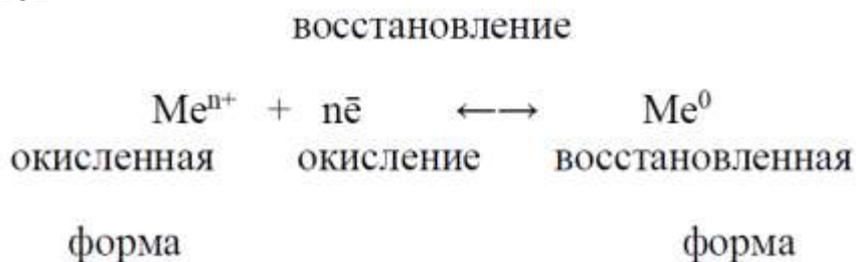
лы являются кристаллическими веществами (за исключением ртути) с высокими координационными числами атомов.

Свойства металлов (физические и химические) прежде всего определяются типом химических связей в металлических кристаллах.

Металлы с чисто металлической связью (s- и p-металлы) характеризуются относительно невысокими температурами плавления и твердостью. У d- и f-металлов наряду с металлической связью могут действовать также локализованные ковалентные связи между соседними атомами, имеющими d- и f-электроны. В этих случаях возрастает энергия кристаллов, температура плавления и прочность металлов.

Все металлы восстановители. Восстановительная способность металлов зависит не только от природы металла (типа связи), но и от природы и концентрации окислителя, растворителя, если реакция осуществляется в растворе (воде, органических растворителях, в жидком аммиаке и др.), температуры, состава электролита, давления.

В воде и водных растворах электролитов (кислот, щелочей, солей) происходит окисление металлов с образованием гидратированных ионов или восстановление ионов  $Me^{n+}$  до свободных металлов



Металлы, находясь в восстановленной форме, проявляют восстановительные свойства, а их ионы (окисленная форма) – окислительные. Мерой восстановительной способности металла и окислительной способности его иона в водных растворах электролитов служит электродный потенциал  $\varphi_{Me^{n+}/Me}$ .

Стандартные электродные потенциалы  $\varphi^\circ$  приведены в табл. П.1. Чем меньше величина стандартного электродного потенциала окислительно-восстановительной пары, тем больше тенденция восстановленной формы отдавать электроны и превращаться в окисленную форму, т.е. тем более сильным восста-

новителем будет восстановленная форма этой пары. Чем больше значение стандартного электродного потенциала окислительно-восстановительной пары, тем больше тенденция окисленной формы принимать электроны и превращаться в восстановленную форму, т.е. тем более сильным окислителем будет окисленная форма этой пары.

Стандартные электродные потенциалы подобно  $\Delta G^0$  (энергии Гиббса) относятся к термодинамическим величинам и используются для определения вероятности протекания реакции металла в растворе электролита. Стандартная энергия Гиббса реакции связана с разностью ( $\varphi^0$  окислителя –  $\varphi^0$  восстановителя) выражением:

$$\Delta G^0_{298} = -nF (\varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}}),$$

где  $n$  – количество электронов (моль), передаваемое в соответствии с уравнением реакции от восстановителя к окислителю,  $F$  – постоянная Фарадея.

Самопроизвольно слева направо реакция металла с электролитом будет протекать только в том случае, если  $\Delta G^0_{298} < 0$ , и следовательно ( $\varphi^0$  окислителя –  $\varphi^0$  восстановителя)  $> 0$ , т.е.

$$\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \varphi^0_{\text{окислителя}}.$$

В воде, в водных растворах щелочей и большинства кислот роль окислителя выполняют ионы  $\text{H}^+$ .

Максимальное значение электродного потенциала водородного электрода в кислой среде ( $\text{pH} < 7$ ), поэтому окислительная способность ионов  $\text{H}^+$  в кислой среде наибольшая. Предельные значения электродного потенциала водородного электрода в различных средах могут быть вычислены по приведенному уравнению:

среда	pH	$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}, \text{В}$
кислая	0	$\varphi = -0,059 \cdot 0 = 0$
нейтральная	7	$\varphi = -0,059 \cdot 7 = -0,41$
щелочная	14	$\varphi = -0,059 \cdot 14 = -0,82$

Окисление металлов *водой* протекает по схеме



где  $n$  – численное значение заряда иона металла.

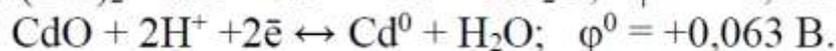
Вероятность осуществления этого процесса зависит от величины электродного потенциала  $\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  металла и растворимости полученного гидроксида (оксида).

Окисление металла водой может тормозиться за счет образования на поверхности металлов малорастворимых продуктов реакции – гидроксидов или оксидов (явление пассивации). В результате резко возрастают электродные потенциалы металлов и понижается восстановительная способность.

Например, электродный потенциал полуреакции кадмия

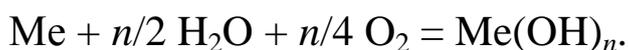
$$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd}^0; \varphi^0 = -0,40 \text{ В}$$

возрастает при образовании на его поверхности оксида или гидроксида кадмия:



Следовательно, *в воде растворяются (окисляются ионами  $\text{H}^+$ ) металлы, стандартные электродные потенциалы которых  $\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  меньше электродного потенциала водородного электрода при  $\text{pH} = 7$  ( $\varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В}$ ) и продукты реакции (оксиды и гидроксиды) растворимы в воде.* Данные о растворимости в воде гидроксидов металлов в табл. П.2.

Действие воды на металлы усиливается в присутствии растворенного в ней кислорода. Так, некоторые малоактивные металлы, на которые чистая вода совсем не действует, водой с растворенным в ней кислородом (аэрированная вода) окисляются по схеме:

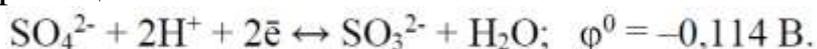


Электродный потенциал кислородного электрода выше, чем электродный потенциал водородного электрода при любых значениях  $\text{pH}$  (табл. П.1).

Растворимость металлов **в кислотах** различна. Она зависит от природы металла и кислоты. Некоторые металлы не растворяются в индивидуальных кислотах. Кислоты по отношению к металлам являются окислителями. В кислотах окислительные свойства могут проявлять как катионы ( $\text{H}^+$ ), так и анионы или молекулы кислоты. В растворах бескислородных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.) окислителем может быть только  $\text{H}^+$ , так как анион находится в восстановленной форме (табл. П.1).

В растворах кислородсодержащих кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.) катион  $\text{H}^+$  и анион находятся в окисленной форме и могут быть только окислителями по отношению к металлам. Имея в виду, что из двух окислителей более сильным является тот, окислительно-восстановительный потенциал которого больше по величине, можно определить какой процесс преимущественно протекает при действии кислоты на металл.

Так, в разбавленном растворе серной кислоты роль окислителя выполняет ион  $\text{H}^+$ , т.к. электродный потенциал водородного электрода больше окислительно-восстановительного потенциала полуреакции:



В концентрированной серной кислоте окислителем является сульфат-ион, т.к. окислительно-восстановительные потенциалы восстановления сульфат-иона больше нуля (табл. П.1). Неактивные металлы восстанавливают сульфат-ион до  $\text{SO}_2$ , а активные до  $-\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ .

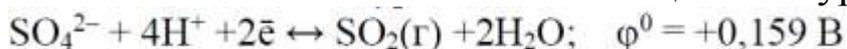
В разбавленном и концентрированном растворах азотной кислоты нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  более сильный окислитель, чем ион  $\text{H}^+$ . Окислительно-восстановительные потенциалы процессов восстановления нитрат-иона больше.

Продукты восстановления азотной кислоты зависят от концентрации и восстановительной активности металла. Чем активнее металл и разбавленнее азотная кислота, тем больше степень ее восстановления (табл. 1):

$\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$  восстановление до  $\text{NO}_2$

$\text{HNO}_{3(\text{разб.})}$  восстановление до  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HNO}_2$ .

Окислительно-восстановительные потенциалы анионов кислородных кислот увеличиваются при нагревании. Например, окислительно-восстановительный потенциал полуреакции:



при нагревании становится равным  $+0,8 \text{ В}$ . Горячая серная кислота окисляет большинство металлов.

Ряд металлов  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$  и др. в концентрированных растворах кислот пассивируются в результате образования на их поверхности оксидных или солевых слоев. В процессе пассивации происходит резкое изменение электродного потенциала в по-

ложительную сторону.

Способность к пассивации зависит от свойств металла. Так, Ni легко переходит в пассивное состояние под действием некоторых органических (уксусной, щавелевой, лимонной) и минеральных (борной, ортофосфорной) кислот; Al – в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; Cr – в разбавленной азотной кислоте; Fe – в концентрированной серной кислоте; Pb – в растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Металл сохраняет свою пассивность только при определенной концентрации кислоты. Так, низколегированные и высоколегированные стали устойчивы к HNO<sub>3</sub> при концентрации от 30 до 90 %, но повышение концентрации до 94 % приводит к разрушению сталей. Нарушение пассивности металла называется перепассивацией. Причиной этого явления считают образование оксидов металлов с высшей степенью окисления металла, хорошо растворимых в данной среде.

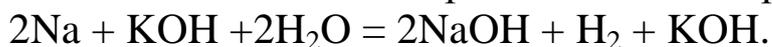
*Таким образом, в кислотах растворяются металлы, электродные потенциалы которых меньше окислительно-восстановительного потенциала иона-окислителя кислоты и продукты окисления металла растворяются в воде или водном растворе кислоты.*

Следует отметить, что смеси некоторых кислот, например: азотной с соляной (так называемая «царская водка») или плавиковой с азотной, окисляют даже самые благородные металлы. Механизм окисляющего действия таких кислотных смесей довольно сложен. Растворение металла связано с образованием комплексных ионов.

Значения стандартных электродных потенциалов при комплексообразовании ионов металлов становятся более отрицательными, что приводит к изменению характера окислительно-восстановительных реакций.

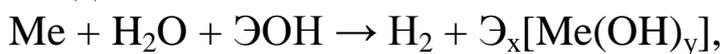
Взаимодействие металлов *с растворами щелочей* происходит по стадиям: 1) реакция металлов с водой с образованием растворимого или малорастворимого в воде гидроксида металла; 2) взаимодействие малорастворимого гидроксида металла со щелочью с образованием растворимых в воде гидроксокомплексов. Данные о растворимости оксидов и гидроксидов металлов в растворе щелочи приведены в табл. П.3.

Если в результате реакции металла с раствором щелочи образуется растворимый в воде гидроксид этого металла, реакция осуществляется только по первой стадии. Например:



Если в результате реакции металла с раствором щелочи по первой стадии образуется малорастворимый в воде и в растворе щелочи гидроксид металла, пассивирующий его поверхность, металл не растворяется. Труднорастворимый в воде, но хорошо растворимый в растворе щелочи, гидроксид металла удаляется с поверхности металла, что приводит к дальнейшему растворению металла.

Суммарная схема реакции металла с растворами щелочей имеет вид



где Э –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ .

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Оборудование: штатив, пробирки, пипетки, микрошпатели, спиртовка, сетка асбестированная, стеклянные палочки, держатели для пробирок.

Металлы: железо, медь, цинк, свинец, магний, алюминий.

Растворы:  $\text{HCl}$  (2 н., конц.),  $\text{HNO}_3$  (2 н., конц.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 н., конц.),  $\text{NaOH}$  (2 н.),  $\text{KSCN}$  (0,01 н.),  $\text{KI}$  (насыщ.),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (насыщ.).

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

#### ***Опыт 1. Отношение металлов к воде***

Возьмите кусочек (1-2 см) магниевой ленты и очистите ее поверхность наждачной бумагой от налета оксида. В пробирку внесите несколько капель дистиллированной воды, фенолфталеина и опустите в нее очищенный магний. Происходит ли реакция при комнатной температуре? Нагрейте пробирку пламенем спиртовки. Что наблюдаете? На образование каких ионов указывает появление окраски фенолфталеина? Напишите уравнение реакции магния с водой при нагревании.

Аналогичный опыт проделайте с гранулами свинца, железа, меди, цинка, алюминия. Происходит ли взаимодействие металлов с водой? Опишите и объясните наблюдаемые явления.

### ***Опыт 2. Действие на металлы разбавленных кислот***

В пять пробирок поместите небольшие количества металлов: железо, медь, цинк, свинец и прилейте по 5–8 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Что происходит? Нагрейте пробирки пламенем спиртовки. Во всех ли пробирках протекают реакции? Какой газ выделяется?

Аналогичные опыты проделайте с разбавленными серной и азотной кислотами.

Убедитесь в том, что в хлороводородной и разбавленной серной кислоте образуются ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , а в азотной – ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , для чего в пробирки с железом добавьте по 1–2 капли раствора роданида калия, который с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  дает характерную красную окраску соединения  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ . Внимательно наблюдайте за появлением окраски, так как через 1–2 мин в кислой среде роданид железа разлагается.

В пробирки со свинцом внесите по 2 – 3 капли раствора иодида калия. В каком случае выпал осадок иодида свинца? Сделайте вывод, в какой из взятых кислот свинец не растворяется.

Во всех ли пробирках с медью раствор окрасился в синеголубой цвет, характерный для иона  $\text{Cu}^{2+}$ ? Почему?

Объясните причины различного отношения металлов к кислотам, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов (табл. П.1) и таблицей растворимости (табл. П.2).

Напишите:

а) уравнения реакций металлов с хлороводородной и разбавленной серной кислотой;

б) уравнения реакции металлов с азотной кислотой, учитывая, что образуются нитраты соответствующих металлов и оксид азота (II) в случае железа, меди, свинца и преимущественно оксид азота (I) в случае цинка.

### ***Опыт 3. Взаимодействие металлов с концентрированными кислотами***

Проведите опыт, аналогичный предыдущему, заменив разбавленные кислоты концентрированными.

Запишите:

а) уравнения реакций металлов с хлороводородной кислотой, отметив, почему реакция протекает не со всеми металлами и

влияет ли на характер реакции концентрация хлороводородной кислоты;

б) уравнения реакций металлов с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , учитывая, что свинец окисляется до Pb (II), образуя  $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ , магний, медь и цинк образуют сульфаты металлов (II), а железо –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Кроме того, в пробирке с цинком появляется помутнение за счет образования элементарной серы, в остальных пробирках выделяется оксид серы (IV);

в) уравнения реакций металлов с концентрированной азотной кислотой. Образуются нитраты свинца (II), меди (II), цинка (II), железа (III), магния (II).

#### ***Опыт 4. Взаимодействие металлов с растворами щелочей***

На металлы, помещенные в пробирки, подействуйте раствором щелочи и осторожно нагрейте. Наблюдайте происходящие процессы. Во всех ли пробирках происходит реакция? Какой газ выделяется?

Запишите уравнения реакций цинка, олова и свинца с водным раствором щелочи с образованием гидроксокомплексов состава  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$  и выделением водорода.

#### ***КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ***

1. Какие из металлов, приведенных в табл. П.1, растворяются в воде, инертны по отношению к воде, пассивируются водой?

2. Известно, что для полуреакций  $\text{Me}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Me}$ , где М – Zn или Cd, значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала меньше нуля. Почему же цинк или кадмий не взаимодействуют с водой, но реагируют с катионами оксония?

3. Какая соль ( $\text{FeCl}_2$  или  $\text{FeCl}_3$ ) образуется при растворении металлического железа в растворе хлороводородной кислоты с  $\text{pH} = 0$ ?

4. Образец серебряного сплава (серебро + медь) массой 0,5081 г обработали избытком азотной кислоты (конц.) до его полного перехода в раствор, а затем избытком хлорида калия. Выпавший осадок промыли, высушили и взвесили. Его масса равна 0,5907 г. Определите массовую долю меди в сплаве.

5. Значение стандартного потенциала полуреакции  $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg}_{(ж)}$  больше нуля. Однако ртуть реагирует с иодоводородной кислотой, при этом выделяется водород. Объясните этот факт и составьте уравнения реакции.

6. Составьте уравнения полуреакций восстановления алюминия (III) в кислой и щелочной средах. Сравните стандартные окислительно-восстановительные потенциалы этих процессов. Почему на практике алюминий не взаимодействует с водой, но реагирует с катионами оксония?

7. Почему насыщенный кислородом раствор аммиака быстро синее при помещении в него медной стружки? Ответ обоснуйте.

### **Лабораторная работа № 8** **Изучение свойств простых веществ** **и соединений s-элементов**

*Цель работы:* изучение свойств важнейших соединений щелочных металлов и s-элементов второй группы.

#### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

К s-элементам, в атомах которых валентные электроны находятся на s-подуровнях, относятся два неметалла (H, He), элементы главной подгруппы первой группы (щелочные металлы) и элементы главной подгруппы второй группы периодической системы Д. И. Менделеева. В данной работе изучаются свойства наиболее распространенных s-элементов – металлов и их соединений.

Щелочные металлы чрезвычайно активны в химических реакциях, поэтому опыты с их применением опасны и в учебных лабораториях не проводятся. Среди соединений щелочных металлов наибольшее практическое значение имеют NaCl, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ . Эти вещества использовались во многих предыдущих работах, однако некоторые опыты полезно повторить: получение хлора из NaCl, гидролиз  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и другие.

Среди s-элементов второй группы особое положение занимает бериллий, гидроксид которого нерастворим и является амфотерным соединением, а растворимые соли гидролизуются по катиону. По-своему интересен магний: этот металл не взаимодействует с водой при обычных условиях, так как образующийся на

его поверхности слой гидроксида нерастворим и обладает защитными свойствами. Но при нагревании  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворяется, поэтому реакция магния с горячей водой идет без кинетических затруднений. Гидроксид магния, как и гидроксид бериллия, – слабое основание, но, в отличие от  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , он не амфотерен.

Кальций, стронций, барий – активные щелочно-земельные металлы. Они взаимодействуют с водой, образуя при этом гидроксиды растворимы в воде и являются щелочами. Но многие соли щелочноземельных металлов, в отличие от солей щелочных металлов, нерастворимы в воде. Опыты по изучению растворимости карбонатов, сульфатов и хроматов кальция, стронция и бария имеют практическое значение.

Соединения щелочных и щелочноземельных металлов окрашивают пламя горящего спирта в различные цвета, что используется в фотометрических методах анализа. Этот опыт проводится последним для всей студенческой группы преподавателем.

#### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Приборы: аппарат Киппа, пробирки, штативы, спиртовка, 6 фарфоровых тиглей.

Индикаторы: универсальная индикаторная бумага.

Растворы:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , соли  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ , этиловый спирт.

#### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

##### **Опыт 1. Гидролиз карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов**

С помощью универсальной индикаторной бумаги определить среду и водородный показатель растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

В отчете привести значения pH, написать уравнения гидролиза и ответить на следующие вопросы: а) почему водородный показатель растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  выше семи и практически одинаков? б) почему среда раствора гидрокарбоната близка к нейтральной?

## **Опыт 2. Получение гидроксида магния и взаимодействие его с кислотой и солями аммония**

В двух пробирках получить гидроксид магния действием раствора щелочи на раствор соли магния. В одну пробирку прибавить по каплям 2 н. соляную кислоту до полного растворения осадка. В другую пробирку внести по каплям 2 н. раствор хлорида аммония также до полного растворения осадка.

Написать уравнения реакций получения  $Mg(OH)_2$  и его взаимодействия с  $HCl$  и  $NH_4Cl$ . Объяснить, почему гидроксид магния взаимодействует с кислотой и с хлоридом аммония.

## **Опыт 3. Карбонат и гидрокарбонат кальция**

1. *Получение  $CaCO_3$  и  $Ca(HCO_3)_2$ .* Наполнить пробирку на половину её высоты известковой водой и пропустить через нее углекислый газ из аппарата Киппа. Отметить появление взвеси карбоната кальция. Продолжать пропускать диоксид углерода до исчезновения взвеси вследствие образования растворимого гидрокарбоната кальция. Как называется вода, содержащая растворенные гидрокарбонаты кальция и магния? Раствор сохранить для следующего опыта. В отчете описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций: а) образования карбоната кальция при взаимодействии углекислого газа с известковой водой; б) растворения карбоната кальция под действием диоксида углерода и воды с образованием гидрокарбоната. Указать практическое значение данного опыта.

2. *Устранение временной жесткости воды.* Разделить полученный в опыте 10а раствор гидрокарбоната кальция на две части, перелив половину его в другую пробирку. В одну пробирку добавить 1–2 капли раствора щелочи, наблюдать образование осадка  $CaCO_3$ . Другую пробирку прокипятить на спиртовке. Наблюдать образование такого же осадка.

В отчете описать опыт и привести уравнения реакций разрушения гидрокарбоната кальция при кипячении и при взаимодействии со щелочью. Указать практическое значение данного опыта.

#### **Опыт 4. Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов**

Опыт проводится в вытяжном шкафу. В шесть фарфоровых тиглей поместить по половине микрошпателя соединений лития, натрия, калия, кальция, стронция, бария. Залить соли до половины объема тиглей этиловым спиртом, перемешать с целью некоторого растворения соединений в спирте и поджечь. Наблюдать окрашивание пламени, которое особенно заметно в конце горения. В отчете описать опыт и указать его практическое значение.

##### ***КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ***

1. Объясните, какие химические свойства характерны для щелочных металлов и как они изменяются в ряду литий – натрий – калий – рубидий – цезий.

2. Хлорид натрия является исходным веществом для получения в большом количестве едкого натра. Опишите этот процесс.

3. Хлорид натрия является исходным веществом для получения в большом количестве кальцинированной соды. Опишите этот процесс.

4. Объясните, почему среда раствора средних солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  щелочная, а кислых солей  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{KHCO}_3$  – нейтральная.

5. Почему четыре s-элемента второй группы периодической системы (кальций, стронций, барий, радий) имеют общее название «щелочноземельные элементы», а бериллий и магний к ним не относятся?

6. Объясните, как изменяются химические свойства оксидов в ряду  $\text{BeO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$ ; напишите уравнения соответствующих реакций.

7. Объясните, как изменяются химические свойства оснований в ряду  $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$ ; напишите уравнения соответствующих реакций.

8. Если через мутную взвесь карбоната кальция или магния пропускать углекислый газ, то взвесь постепенно исчезает и раствор становится прозрачным, но при кипячении этого раствора взвесь появляется снова. Объясните этот опыт уравнениями реакций.

9. Укажите свойства s-элементов.

## 2 СЕМЕСТР

### Лабораторная работа № 1 Обнаружение непредельных соединений в керосине, скипидаре

*Цель работы:* изучить методы качественного определения непредельных соединений в керосине и скипидаре.

#### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**Керосин** горючая смесь жидких углеводородов (от  $C_8$  до  $C_{15}$ ) с температурой кипения в интервале  $150-250\text{ }^\circ\text{C}$ , прозрачная, бесцветная (или слегка желтоватая), слегка маслянистая на ощупь, получаемая путём прямой перегонки или ректификации нефти.

До середины XIX века для освещения сжигали всевозможные жиры или светильный газ. Однако жиры давали меньше света, больше копоти, неприятно пахли, оставляли большой нагар и засоряли лампы отложениями. Промышленная добыча китовой ворвани для осветительных целей привела к катастрофическому уменьшению поголовья китов. Светильный газ был неудобен и не получил значительного распространения. Появление керосина оценили по достоинству, и он быстро вытеснил жиры.

Сведения о дистилляции нефти начинаются с X века н.э. Однако широкого применения продукты дистилляции не находили, несмотря на сведения об использовании нефти в масляных лампах. В 1733 году врач Иоганн Лерхе, посетив бакинские нефтепромыслы, записал наблюдения о перегонке нефти.

Название «керосин» предложил канадский физик и геолог Абрахам Геснер, в 1846 году продемонстрировавший полученное нагреванием угля осветительное масло, не дававшее копоти. Метод Геснера не позволял получить дешёвый продукт, но дал толчок дальнейшим исследованиям.

В 1851 году вступила в строй первая промышленная перегонная установка в Англии.

В начале XX века керосин уступил своё лидирующее положение на мировом рынке нефтепродуктов бензину из-за распространения двигателей внутреннего сгорания и электрического освещения. Вновь значение керосина начало

возрастать только с 1950-х годов, ввиду развития реактивной и турбовинтовой авиации, для которой именно этот вид нефтепродуктов (авиакеросин) оказался практически идеальным топливом.

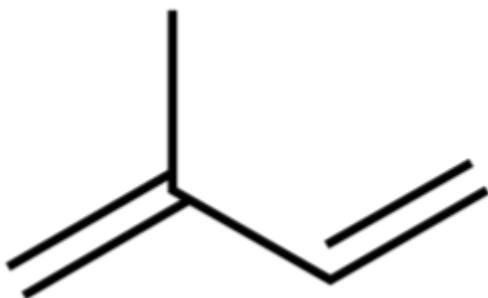
Керосин применяют как реактивное топливо в самолётах и ракетах (авиационный керосин), горючее при обжиге стеклянных и фарфоровых изделий, для бытовых нагревательных и осветительных приборов (керосин осветительный), в аппаратах для резки металлов, как растворитель (например, для нанесения пестицидов), сырьё для нефтеперерабатывающей промышленности.

**Скипидар** (масло терпентинное, терпентин) – жидкая смесь терпенов и терпеноидов, получаемых из смол хвойных деревьев (живицы).

По своей сути это разные эфирные масла, получаемые методами экстракции или дистилляции из различных частей хвойных деревьев семейства Сосновые. Название «скипидар» в настоящее время подразумевает крупнотоннажный технический продукт, из относительно неоднородного сырья; а эфирное масло – более высокотехнологичный продукт, из отборного сырья (например, эфирное масло из хвои сосны горной, эфирное масло из древесины можжевельника обыкновенного и др.).

Основные компоненты скипидара – терпены и терпеноиды – пинены (альфа и бета), дельта-3-карен, мирцен, кариофиллен и др. Состав скипидара значительно варьирует в зависимости от источника живицы: вида растения (сосна, лиственница, ель и др.), от характера сырья (живица, древесина, ветки и хвоя, пни); а также от времени заготовки и технологии переработки сырья.

**Терпены** – класс углеводородов – продуктов биосинтеза общей формулы  $(C_5H_8)_n$ , с углеродным скелетом, формально являющихся производным изопрена  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ <sup>[1]</sup>. В больших количествах терпены содержатся в хвойных растениях, во многих эфирных маслах. Терпены – основной компонент смол и бальзамов, так, скипидар (эфирное терпентинное масло) получают из живицы (бальзама *терпентина*). Название «терпены» происходит от лат. *oleum terebinthinae* – скипидар.



Широко применяется как растворитель лаков и красок, а также в медицине, ветеринарии, в химической промышленности (производство камфоры, терпингидрата и т.п.). В качестве растворителя скипидар вводят в масляные краски и лаки, используют как смывку для старой краски (в чистом виде либо в смеси с другими растворителями). В медицине используется только очищенный живичный скипидар в составе мазей, предназначенных для лечения ревматизма, при ушибах и растяжениях.

Продукты переработки нефти, имеющие в своем составе продукты термического или одноступенчатого каталитического крекинга, могут содержать значительное количество нестойких, легкоокисляющихся непредельных углеводородов, способных во время транспортировки и хранения полимеризоваться и превращаться в смолы, что ухудшает их качество. Считается, что в бензинах прямой перегонки, в том числе во всех авиационных бензинах, а также в дизельном топливе, осветительных керосинах и реактивных топливах, непредельных углеводородов нет или очень мало.

Определение происходит с помощью перманганата калия по следующей реакции:



Признаком реакции является изменение фиолетовой окраски водного раствора  $KMnO_4$  на бурую с последующим выпадением бурого осадка на дно пробирки.

#### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Приборы: пробирки, штативы, стеклянные палочки, перчатки медицинские.

Растворы: керосин, скипидар,  $KMnO_4$

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

### **Опыт 1. Обнаружение непредельных соединений в керосине**

В пробирку налить примерно 4–5 мл керосина и около 1 мл водного раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Смесь хорошо взболтать в течение 10–15 секунд. Подождать 2 минуты.

Запишите уравнение реакции.

### **Опыт 2. Обнаружение непредельных соединений в скипидаре**

В пробирку налить примерно 4–5 мл скипидара и около 1 мл водного раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Смесь хорошо взболтать в течение 10–15 секунд. Подождать 2 минуты.

Запишите уравнение реакции.

### *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Укажите состав керосина и где он используется.
2. Технические характеристики авиационного керосина.
3. Из чего состоит скипидар?
4. Кто такие терпены и где применяются?
5. Как определить непредельные углеводороды в скипидаре и керосине?
6. Чем нежелательно наличие непредельных углеводородов в керосине?

## **Лабораторная работа №2**

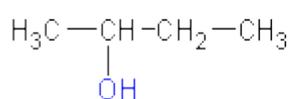
### **Окисление спиртов различного строения хромовой смесью**

*Цель работы:* изучить некоторые физические и химические свойства предельных одноатомных спиртов.

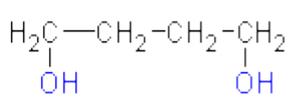
### *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

Спиртами называют производные углеводородов, содержащие вместо одного или нескольких атомов водорода одну или несколько гидроксигрупп ( $-\text{OH}$ ). Общая формула спиртов, таким образом,  $\text{R} - \text{OH}$ .

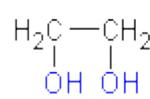
1. По числу гидроксильных групп в молекуле спирты разделяют на одноатомные, двухатомные, трехатомные и т.д. до многоатомных.



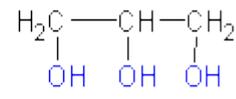
бутанол-2  
(одноатомный)



бутандиол-1,4  
(двухатомные)



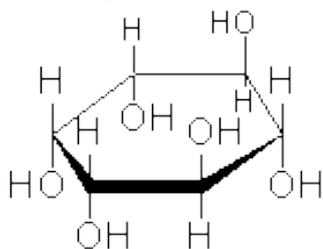
этандиол-1,2  
(спирты)



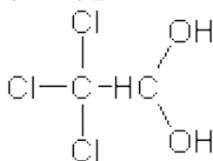
пропантриол-1,2,3  
(трехатомный)

## Многоатомные спирты

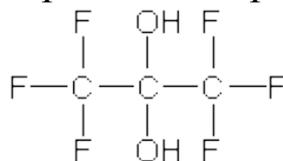
Среди многоатомных спиртов наиболее известен шестиатомный циклический спирт инозит:



Двухатомные спирты (дио́лы) с гидроксильными группами у одного атома углерода (геминальные диолы). Нестабильны в индивидуальном состоянии. Обнаруживаются в незначительных количествах только в водных растворах. Наиболее устойчивы двухатомные спирты (существует исключительно в растворе) хлоральгидрат  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2$  и гексафторацетонгидрат  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2$ :

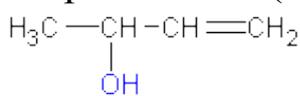


хлоральгидрат

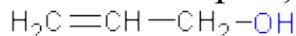


гексафторацетонгидрат

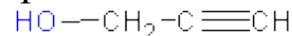
2. По строению углеводородной цепи спирты разделяют на предельные (насыщенные спирты) и непредельные.



3-бутен-2-ол

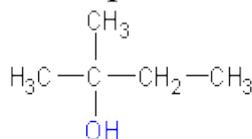


2-пропенол-1  
(аллиловый спирт)

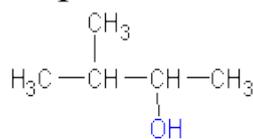


2-пропинол-1  
(пропаргиловый спирт)

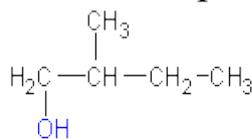
3. По положению гидроксильной группы в цепи различают первичные, вторичные и третичные спирты:



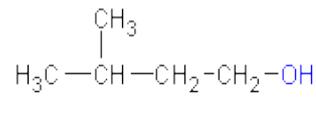
2-метилбутанол-2  
(третичный спирт)



3-метилбутанол-2  
(вторичный спирт)



2-метилбутанол-1  
(первичный спирт)



3-метилбутанол-1  
(первичный спирт)

## Номенклатура IUPAC

При наименовании спиртов по номенклатуре IUPAC находят самую длинную цепь атомов углерода, содержащую гидроксильную группу, и нумеруют ее с края, к которому ближе гидроксильная группа. После перечисления заместителей добавляется название, соответствующее углеводороду главной цепи с добавлением окончания **-ол** и цифры, показывающей место гидроксильной группы в цепи (см. примеры выше).

**Заместительная номенклатура** используется достаточно редко. По ней спирты называют, как производные карбинола (метанола). Например, фенилкарбинол-бензиловый спирт (оксиметилбензол), этилкарбинол-пропиловый спирт (или пропанол), винилкарбинол – пропен – 2 – ол – 1, или аллиловый спирт.

**Тривиальная номенклатура**, напротив, до сих пор широко применяется. Метанол (метиловый спирт, муравьиный спирт), пропиловый спирт, группа амиловых спиртов (C<sub>5</sub>) и т.д. Не говоря уже о непредельных спиртах, которые практически только и называются тривиальными названиями – аллиловый и пропаргиловый спирты (см. выше).

### Физические свойства

Одноатомные спирты – жидкости с характерным запахом, начиная с метанола (C<sub>1</sub>) и до нонанола (C<sub>9</sub>). Высшие спирты запаха практически не имеют. Группа спиртов C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub> имеет характерный запах сивухи, а сами они носят неофициальное определение сивушных спиртов или масел. Двухатомные спирты с гидроксильными группами у разных атомов водорода обладают гораздо большей температурой кипения и вязкостью, чем одноатомные спирты. Этиленгликоль ( $T_{\text{кип}} = 197\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), глицерин ( $T_{\text{кип}} = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , разложением), бутандиол-1,4 ( $T_{\text{кип}} = 213\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Температуры кипения многоатомных спиртов гораздо выше, чем у одноатомных (а у одноатомных спиртов температуры кипения гораздо выше, чем у соответствующих алканов) по причине образования межмолекулярных водородных связей. Шестиатомный спирт инозит – твердое кристаллическое соединение.

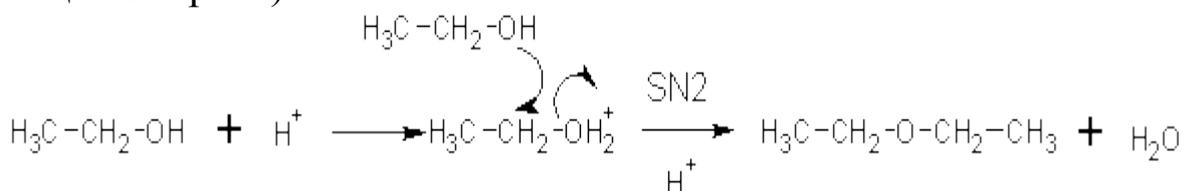
## Химические свойства спиртов

### 1. Реакции дегидратации спиртов (внутри- и межмолекулярная дегидратация)

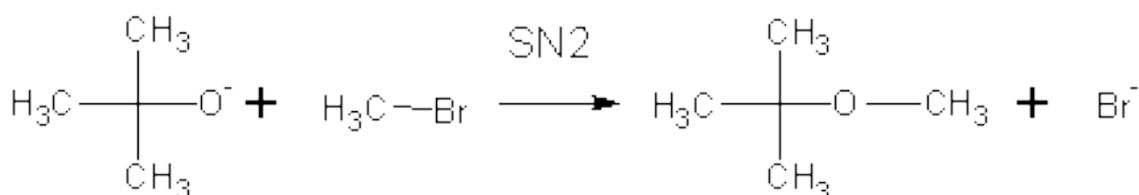
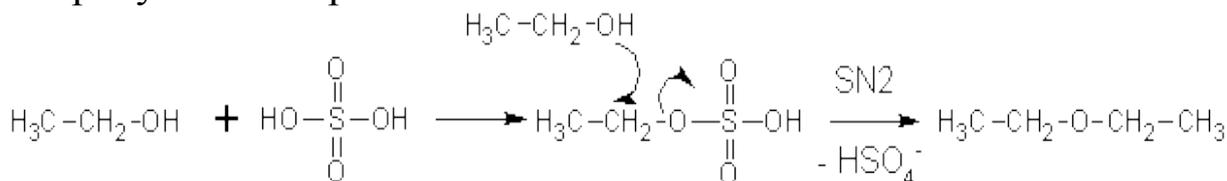
При кипячении с кислотами спирты могут образовывать алкены и простые эфиры.

Как правило, получаются смеси продуктов. Преобладание того или иного соединения связано с условиями проведения реакции. Так, при повышении температуры выход алкенов увеличивается. Выходы алкенов также возрастают при переходе первичных к третичным спиртам. Очень часто перечисленные реакции сопровождаются перестройками в углеродном скелете:

*Образование простых эфиров (межмолекулярная дегидратация спиртов).*



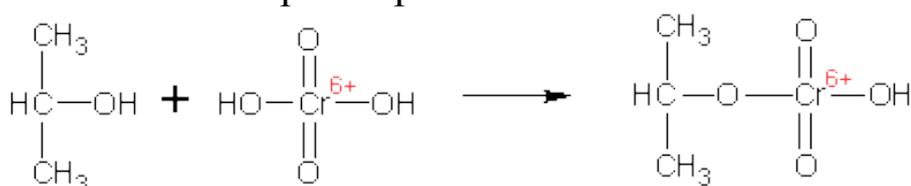
В присутствии серной кислоты:



Более предпочтительно получение простых эфиров по реакции Вильямсона – (суть- нуклеофильные замещения у атома углерода).

### 2. Окисление спиртов

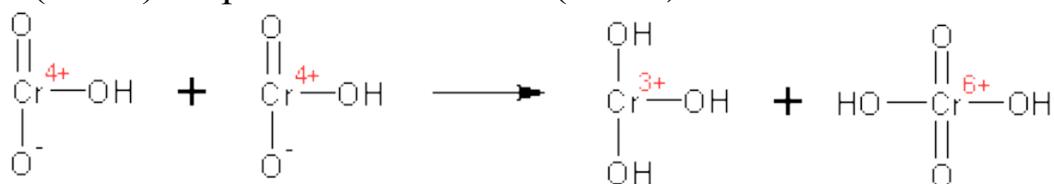
Спирты окисляются различными окислителями до альдегидов (первичные спирты) и кетонов (вторичные спирты). Механизм окисления спиртов хромовой кислотой:



Образующиеся вначале эфиры хромовой кислоты претерпевают отщепление протона от атома углерода, при котором стояла гидроксильная группа (вследствие повышения его кислотности в результате образования эфира, он отщепляется даже таким слабым основанием, как вода):



Образуется продукт окисления и хромистая кислота (Cr IV). Хромистая кислота быстро диспропорционирует до гидроокиси хрома (Cr III) и хромовой кислоты (Cr VI):



Если таким образом окисляются вторичные спирты, то образующиеся кетоны сравнительно устойчивы, однако, при окислении первичных спиртов образуются альдегиды, которые легко окисляются дальше – до карбоновых кислот (если не предпринимать меры предосторожности). Альдегиды с небольшим числом атомов углерода можно выделить из реакционной смеси отгонкой в процессе получения, однако, для более тяжелых альдегидов такой способ не помогает.

Окисление спиртов реагентом Саретта (Sarett) – смесью хромового ангидрида и пиридина позволяет выделять альдегиды.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Спирты: этиловый, пропиловый, изопропиловый, изоамиловый; глицерин, этиленгликоль; безводный и 2 н раствор сульфата меди (II); оксид меди (II); концентрированный и 2 н раствор серной кислоты; концентрированная уксусная кислота; концентрированный раствор аммиака; 0,2 н раствор нитрата серебра; 1 % раствор перманганата калия; 0,5 н раствор бихромата калия; 2 н раствор гидроксида натрия; раствор йода в йодистом калии; 1 % - ный спиртовой раствор фенолфталеина; медная проволока; песок.

Приборы: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, стаканчик (100 мл), пипетка, спиртовка.

## **ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ**

### **Опыт 1. Растворимость спиртов в воде и их кислотный характер**

В сухую пробирку наливают 1 мл этанола. По каплям добавляют к спирту 1 мл воды.

Раствор этанола разделяют на две пробирки и добавляют в первую – 1–2 капли раствора лакмуса, во вторую – столько же раствора фенолфталеина.

Опыт повторяют с изоамиловым спиртом.

**Запись данных опыта.** На основании проведенных наблюдений сделайте вывод о растворимости в воде предложенных спиртов. Объясните причину. Изменяется ли окраска индикаторов? Сделайте вывод о кислотном характере водного раствора этанола.

### **Опыт 2. Обнаружение воды в спиртах и обезвоживание спиртов**

В две пробирки помещают по 0,5 г безводного сульфата меди (II) и добавляют по 1 мл этилового и изопропилового спиртов. Содержимое пробирок взбалтывают и дают отстояться.

Обезвоженные спирты используют для следующего опыта.

**Запись данных опыта.** Объясните наблюдаемые явления. Напишите соответствующее уравнение реакции. Для чего можно использовать данную реакцию? Какие еще реагенты можно для этого применять? Как их называют? Можно ли для обезвоживания использовать концентрированную серную кислоту?

### **Опыт 3. Отношение спиртов к активным металлам**

В пробирку с 1 мл обезвоженного спирта бросают небольшой кусочек металлического натрия, очищенный и высушенный фильтровальной бумагой. (*Если разогревание приводит к вскипанию спирта, то смесь охлаждают в стакане с холодной водой*). Пробирку закрывают пробкой со стеклянной трубкой. Выделяющийся газ поджигают. Если натрий прореагировал не полностью, то добавляют избыток спирта, доводя реакцию до конца.

После того как весь натрий прореагирует, пробирку охлаждают и добавляют 3 – 4 капли воды и 1 каплю фенолфталеина.

**Запись данных опыта.** Напишите уравнение реакции. Какой газ выделяется при взаимодействии натрия со спиртом? Как это доказать? Какое вещество кристаллизуется? Напишите урав-

нение реакции полученного продукта с водой. Что показывает индикатор? Оцените кислотность спирта.

#### **Опыт 4. Окисление этилового спирта сильными окислителями**

В пробирку наливают 2–3 капли раствора серной кислоты, 0,5 мл раствора перманганата калия (или бихромата калия) и столько же этилового спирта. Содержимое пробирок осторожно нагревают в пламени спиртовки до изменения окраски.

**Запись данных опыта.** Составьте уравнение реакции. Что происходит с окраской раствора? Отметьте характерный запах образующегося вещества (какого?)

#### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Чем определяются свойства, характерные для спиртов? Какие это свойства?
2. Какие реакции характерны для алифатических спиртов?
3. Какие вещества образуются в результате окисления первичных, вторичных и третичных спиртов?
4. Какие качественные реакции на одноатомные и многоатомные спирты вы изучили?
5. Какие спирты более реакционноспособны: одно- или многоатомные? Как это подтвердить?
6. Можно ли обнаружить воду в спирте-ректификате?
7. Почему спирт должен быть обезвоженным и зачем необходимо, чтобы натрий прореагировал со спиртом полностью?
8. Имеет ли влияние на состав продуктов реакции соотношение этанола и серной кислоты?
9. Какого цвета становится медная проволока после ее опускания в этанол? Появляется ли запах? Какому веществу он соответствует? Свои рассуждения подтвердите уравнениями реакций.

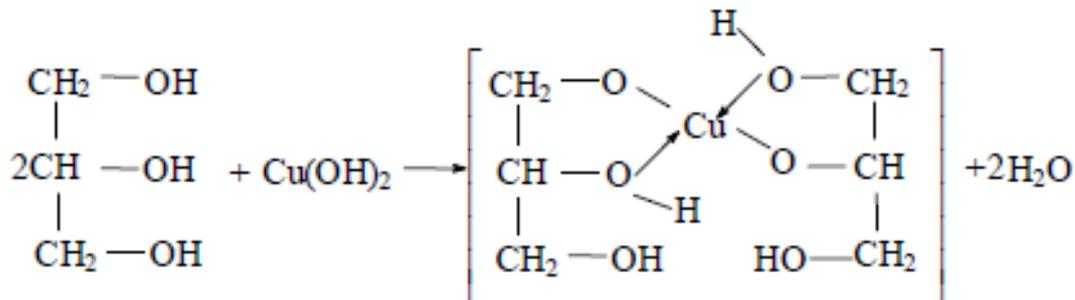
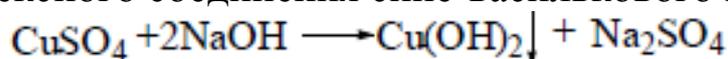
### **Лабораторная работа №3 Получение глицерата меди**

*Цель работы:* получить глицерат меди, на основании проведенных опытов сделать вывод о качественной реакции на многоатомные спирты.

#### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Качественная реакция на определение глицерина в раство-

рах проводится с раствором сульфата меди (II) и раствором гидроксида натрия. Таким образом, происходит получение глицерата меди – комплексного соединения сине-василькового цвета.



Этиловый и изоамиловый спирты не будут реагировать с  $\text{Cu(OH)}_2$ , т.к. это качественная реакция на многоатомные спирты.

### ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Приборы: пробирки, штативы, стеклянные палочки, пипетки.

Растворы: NaOH (10 %),  $\text{CuSO}_4$  (10 %), глицерин, этанол.

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

#### Опыт 1. Взаимодействие гидроксида меди (II) с глицерином

В пробирку налить примерно 1 мл. 10 %-го раствора сульфата меди (II) и добавить немного 10 %-го раствора гидроксида натрия до образования голубого осадка гидроксида меди (II).

К полученному осадку добавить по каплям глицерин. Взболтать смесь.

#### Опыт 2. Взаимодействие гидроксида меди (II) с этанолом

В пробирку налить примерно 1 мл 10 %-го раствора сульфата меди (II) и добавить немного 10 %-го раствора гидроксида натрия до образования голубого осадка гидроксида меди (II).

К полученному осадку добавить по каплям этанол. Взболтать смесь.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему эта реакция является качественной на многоатомные спирты?
2. Какие свойства проявляет глицерин?
3. Укажите химические свойства глицерата меди (II).
4. Напишите структурную формулу глицерата меди (II).
5. К какому классу соединений относится глицерин?

## Лабораторная работа №4

### Анализ восстановительных свойств альдегидов

*Цель работы:* изучить некоторые физические и химические свойства алифатических и ароматических альдегидов. Рассмотреть восстановительную способность альдегидов. Познакомиться с характерными реакциями на альдегиды.

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Органические соединения, в молекулах которых имеется карбонильная группа  $>C=O$ , называются карбонильными соединениями. Они делятся на две группы – альдегиды и кетоны.

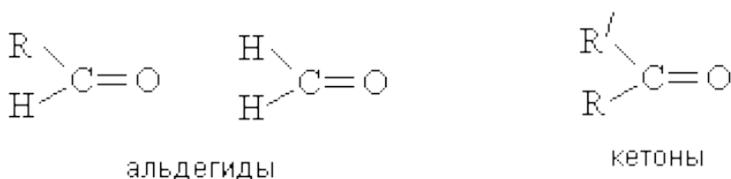
**Альдегиды** содержат в молекуле альдегидную группу –  $CH=O$ .

В названии альдегидов присутствует суффикс **-аль**, кетонов **-он**. Если карбонильная группа находится не в главной цепи, то её наличие указывают префиксом – формил.

Простейшие представители альдегидов – формальдегид (муравьиный альдегид) –  $CH_2=O$ , ацетальдегид (уксусный альдегид) –  $CH_3-CH=O$ ; кетонов – ацетон (диметилкетон, пропанон-2) –  $CH_3-CO-CH_3$ .

Существуют циклические альдегиды, например, циклогексан-карбальдегид; ароматические альдегиды имеют тривиальные названия – бензальдегид, ванилин.

Общая формула:



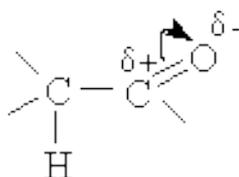
#### Физические свойства альдегидов.

Карбонильные соединения не образуют водородных связей, поэтому их температуры кипения значительно ниже, чем у соответствующих спиртов. Низшие альдегиды – легкокипящие жидкости (формальдегид – газ) с резким запахом, хорошо растворимы в воде.

### Химические свойства.

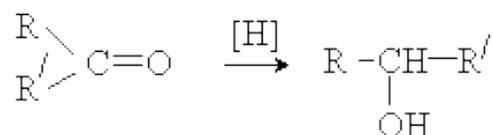
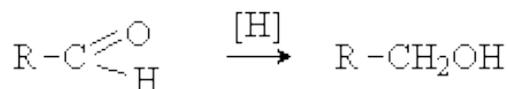
Альдегиды и кетоны – один из наиболее реакционноспособных классов органических соединений. Их химические свойства определяются присутствием карбонильной группы. Вследствие большого различия в электроотрицательностях углерода и кислорода и высокой поляризуемости р-связи связь C=O обладает значительной полярностью ( $m_{C=O} = 2,5-2,8 D$ ). Атом углерода карбонильной группы несет эффективный положительный заряд и является объектом для атаки нуклеофилов. Основной тип реакций альдегидов и кетонов – *реакции нуклеофильного присоединения*  $Ad_N$ . Кроме того, карбонильная группа оказывает влияние на реакционную способность связи C – H в  $\alpha$ -положении, повышая ее кислотность.

Таким образом, молекулы альдегидов и кетонов содержат два основных реакционных центра – связь C = O и связь C – H в  $\alpha$ -положении:



### Реакции восстановления

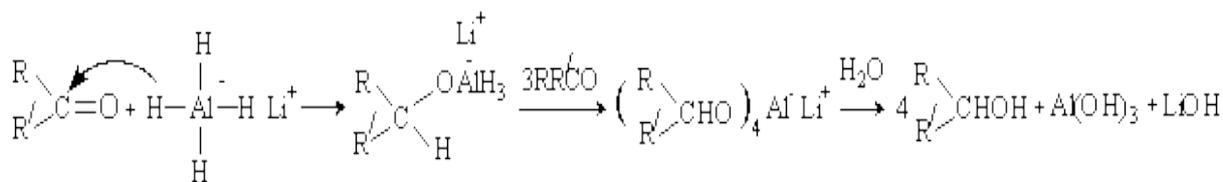
Карбонильные соединения восстанавливаются до спиртов в результате каталитического гидрирования или под действием восстановителей, которые являются донорами гидрид-анионов.



$[H] - H_2 / \text{кат.},$  катионы – Ni, Pt, Pd;

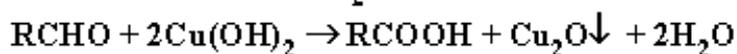
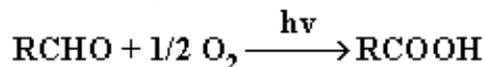
$LiAlH_4; NaBH_4$  .

Восстановление карбонильных соединений комплексными гидридами металлов включает нуклеофильную атаку карбонильной группы гидрид-анионом. При последующем гидролизе образуется спирт.



### Реакции окисления

Альдегиды окисляются очень легко практически любыми окислителями, даже такими слабыми, как кислород воздуха и соединения серебра (I) и меди (II).



Две последние реакции используются как качественные на альдегидную группу.

### ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Растворы: 25 %-ный раствор серной кислоты; концентрированная соляная кислота; концентрированный раствор аммиака; 10 %-ный раствор гидроксида натрия; 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина; 1 %-ный раствор сульфата меди (II); насыщенный раствор гидросульфита натрия; 40 %-ный водный раствор формальдегида; бензальдегид; фуксинсернистая кислота.

Приборы: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, стакан, спиртовка, пробиркодержатель, предметное стекло.

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

#### Опыт 1. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II)

В две пробирки помещают по 0,5 мл раствора гидроксида натрия, добавляют по 0,5 мл воды и 2–3 капли раствора сульфата меди (II). В первую пробирку приливают 2 капли раствора формальдегида, во вторую – 2 капли бензальдегида. Верхнюю часть пробирок прогревают в пламени спиртовки и наблюдают изменение окраски раствора в процессе нагрева.

**Запись данных опыта.** Опишите наблюдаемые процессы и составьте соответствующие уравнения реакций. Что общего между реакциями взаимодействия альдегидов с гидроксидом меди (II) и раствором гидроксида диамминсеребра (I)?

## **Опыт 2. Окисление бензальдегида кислородом воздуха**

На предметное стекло наносят каплю бензальдегида и оставляют на воздухе. Через некоторое время появляются кристаллы.

**Запись данных опыта.** Что представляют собой образующиеся кристаллы? Напишите уравнение реакции окисления бензойного альдегида кислородом. Отметьте изменение запаха в процессе окисления?

## **Опыт 3. Получение и гидролиз уротропина**

В пробирку помещают каплю раствора фенолфталеина и по 0,5 мл раствора формальдегида и раствора аммиака. Добавляют еще несколько капель раствора аммиака до образования исчезающего малинового окрашивания (избыток аммиака). Несколько капель раствора переносят на предметное стекло и осторожно упаривают в пламени спиртовки до появления кристаллов уротропина (гексаметилентетрамина).

Раствор уротропина делят на две пробирки. В одну пробирку добавляют при встряхивании 1–2 капли раствора гидроксида натрия, в другую – каплю соляной кислоты (при кипячении). Продукты гидролиза можно обнаружить по запаху или реакцией с фуксинсернистой кислотой.

**Запись данных опыта.** Напишите уравнения синтеза уротропина. Какого цвета кристаллы полученного продукта? Кто впервые получил уротропин? Какова реакция среды водного раствора уротропина? Почему упаривание необходимо проводить осторожно? Составьте уравнение гидролиза уротропина.

### ***КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ***

1. Почему низкомолекулярные альдегиды хорошо растворяются в воде?
2. Какими еще лабораторными способами можно получить альдегиды?
3. Какие продукты реакции характерны при окислении альдегидов?
4. Охарактеризуйте способность альдегидов к окислению и объясните ее, исходя из структурных особенностей альдегидной группы. Почему окисление бензальдегида протекает даже на воздухе?

5. Какое комплексное соединение серебра образуется при взаимодействии нитрата серебра с избытком аммиака? Как называется этот реактив?

6. Для каких классов соединений характерна галоформная реакция?

7. Какую (какие) реакцию (реакции) можно считать качественными на альдегиды?

8. Напишите уравнения реакций, приводящих к получению уксусного альдегида. Кто впервые осуществил данный синтез?

9. Является ли реакция с образованием оснований Шиффа качественной на все альдегиды?

## **Лабораторная работа №5** **Изучение химических свойств** **уксусной кислоты**

*Цель работы:* изучить некоторые физические и химические свойства одно- и многоосновных карбоновых кислот.

### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

#### **Строение и классификация**

Соединения, содержащие группировку  $-\text{COOH}$  (карбоксовая группа), называют карбоновыми кислотами.

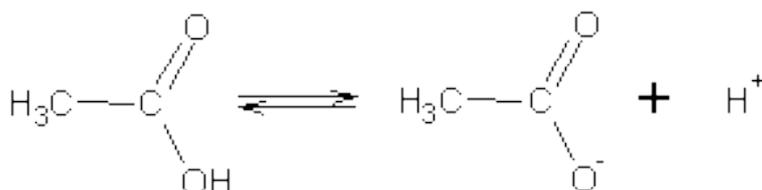
Карбоновые кислоты подразделяют:

- по числу карбоксовых групп: на монокарбоновые, дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.;

- по строению радикала: на алифатические карбоновые и ароматические (бензолкарбоновые) кислоты;

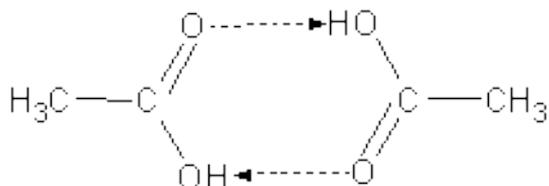
#### **Строение и свойства карбоксовой группы**

Карбоксовая группа поляризована электроноакцепторными свойствами атомов кислорода и способна к ионизации в растворах:



Карбоновые кислоты, начиная с метановой жидкости. Карбоновые кислоты в жидком состоянии ассоциированы за счет во-

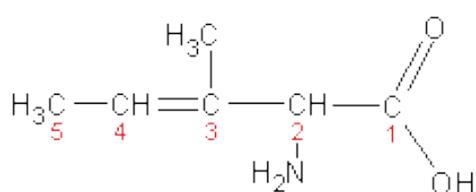
дородных связей, поэтому их температуры кипения выше, чем у спиртов с таким же числом атомов углерода:



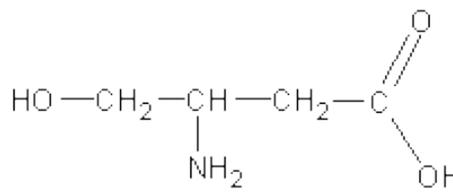
Низшие карбоновые кислоты отличаются резким неприятным и раздражающим запахом, смешиваются с водой во всех соотношениях. Однако уже масляная кислота с водой смешивается не полностью, образуя на ее поверхности масло, откуда и получила свое название.

### Номенклатура IUPAC

При наименованиях карбоновых кислот выделяют самую длинную цепь углерода, включающую карбоксил. Атому углерода карбоксильной группы присваивается номер 1 и от него начинается нумерация цепи. Название формируется перечислением номеров и наименований заместителей и названия углеводорода, соответствующего общему числу атомов углерода в цепи с добавлением окончания **-овая кислота**.



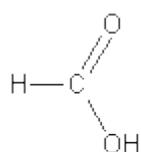
2-амино-3-метилпентен-3-овая



3-амино-4-гидроксибутановая

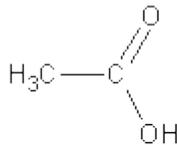
**По заместительной номенклатуре** кислоты могут называться как производные кислот с меньшим числом атомов углерода. Например, триметилуксусная или триметилэтановая (2,2-диметилпропановая) кислота.

Широко распространены также и **тривиальные**, исторически сложившиеся наименования:



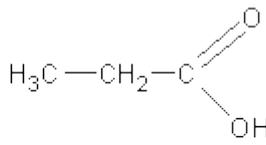
IUPAC: метановая

тривиальн. муравьиная



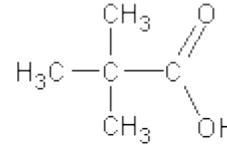
этановая

уксусная



пропановая

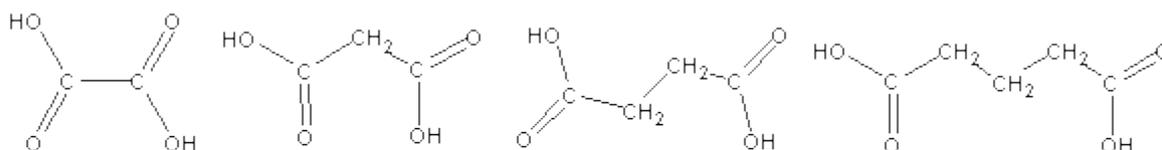
пропионовая



2,2-диметилпропановая

триметилуксусная

Гомологический ряд дикарбоновых (диовых) кислот:



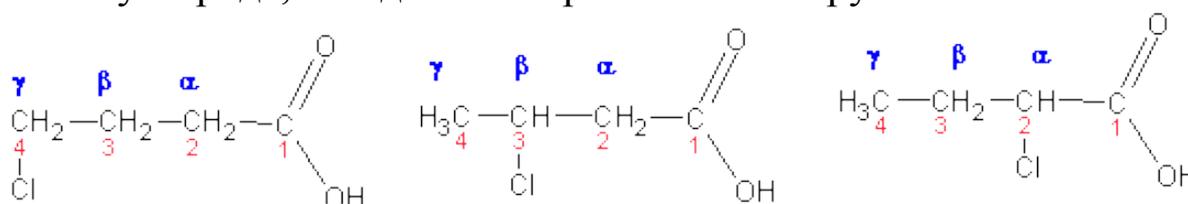
IUPAC: этандиовая  
тривиальн: щавелевая

пропандиовая  
малоновая

бутандиовая  
янтарная

пентандиовая  
глутаровая

Нередко встречается способ наименования с использованием обозначения положения заместителей буквами греческого алфавита. Обратите внимание на то, что обозначение начинается с атома углерода, соседнего с карбоксильной группой:



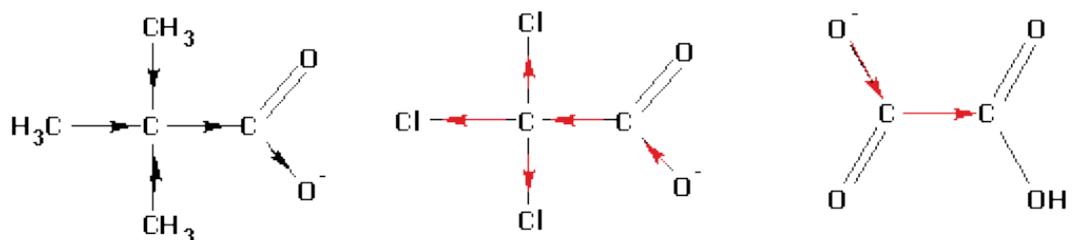
4-хлорбутановая  
γ-хлормасляная

3-хлорбутановая  
β-хлормасляная

2-хлорбутановая  
α-хлормасляная

### Химические свойства карбоновых кислот

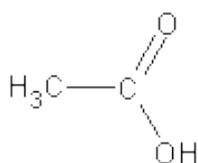
В отличие от спиртов и фенолов, карбоновые кислоты обладают заметной кислотностью, хотя и значительно уступают по силе минеральным кислотам, таким, как фосфорная или соляная. Поскольку кислотность напрямую связана с легкостью отщепления протона, сила кислоты увеличивается, если отрицательный заряд аниона лучше компенсируется отрицательными индуктивными или мезомерными эффектами:



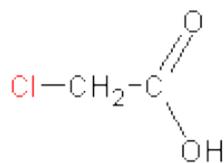
+ I эффект

- I эффект

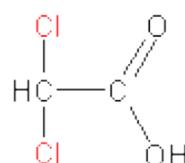
- I эффект



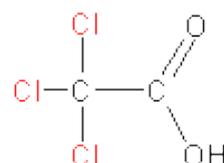
уксусная



хлоруксусная



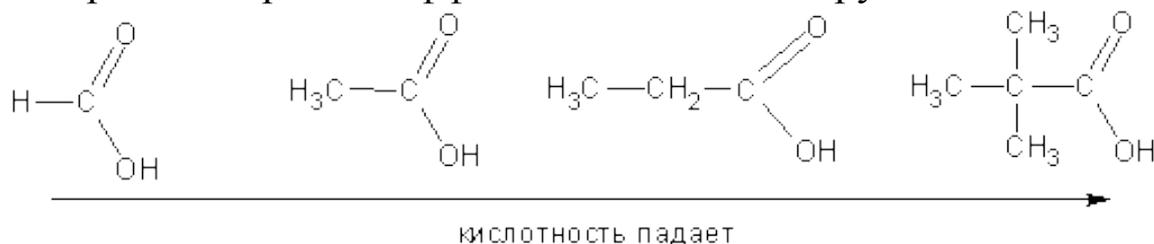
дихлоруксусная



трихлоруксусная

сила кислоты растёт

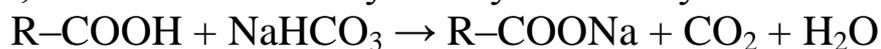
И наоборот, кислотность падает, если анион дестабилизирован электронодонорными эффектами алкильных групп:



Дикарбоновые кислоты сильнее монокарбоновых (влияние соседней карбоксильной группы с ее  $-I$  эффектом), но в ряду гомологов кислотность падает с удалением карбоксильных групп по цепи:

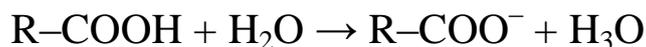


Тем не менее, сила большинства карбоновых кислот достаточна, чтобы вытеснить угольную кислоту из ее солей:



Карбоновые кислоты не реагируют с солями более сильных кислот – фосфорной, соляной, серной и т.д.

Значения  $pK_a$  карбоновых кислот, соответствующие процессу:



находятся в пределах 4,7–4,9. Исключения составляют муравьиная кислота ( $pK_a = 3,75$ ), а также **оксо-**, **окси-**, **амино-** и галогензамещенные кислоты, у которых  $pK_a$  заметно ниже (сила кислоты, соответственно, больше).

Кальциевые соли практически всех карбоновых кислот в воде нерастворимы, хорошо растворимы натриевые, аммониевые и калиевые соли.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Растворы: концентрированные и 2 н растворы соляной и серной кислот; уксусная, муравьиная, щавелевая кислоты; 2 н водный раствор гидроксида натрия; раствора хлорида желе-

за (III); карбонат натрия; безводный ацетат натрия; растворы индикаторов: лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин; магний (стружка).

Приборы: набор пробирок, пробка с газоотводной трубкой, широкая пробирка, три стаканчика (100 мл), стеклянная палочка, пробиркодержатель, спиртовка, водяная баня, кипятильники.

### **ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ**

#### **Опыт 1. Получение уксусной кислоты и изучение ее свойств**

В пробирку помещают 1 г ацетата натрия, приливают 1 мл раствора серной кислоты и добавляют кипятильники для равномерного кипения.

Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки погружают до дна в пробирку-приемник, прикрыв ее влажным ватным диском. Смесь осторожно нагревают до ее вспенивания. В приемник постепенно собирают около 1 мл уксусной кислоты. Отделяют приемник от прибора и прекращают нагревание.

Полученную кислоту разбавляют 2 мл воды и раствор разливают поровну в три пробирки.

В первую пробирку вносят 1 каплю лакмуса и нейтрализуют кислоту раствором гидроксида натрия. Добавляют 2–3 капли раствора хлорида железа (III). Затем раствор нагревают до кипения.

Во вторую добавляют немного магниевой стружки. Выделяющийся газ осторожно поджигают горячей лучиной (*опыт проводится в защитных очках!*).

В третью помещают немного порошка карбоната натрия. К отверстию пробирки подносят горящую лучину.

**Запись данных опыта.** Напишите уравнение реакции нейтрализации. В качестве чего используется реактив хлорид железа (III)?

#### **Опыт 2. Кислотные свойства карбоновых кислот**

В три пробирки приливают по 0,5 мл водных растворов карбоновых кислот: муравьиной, уксусной, щавелевой. В первую пробирку добавляют каплю метилового оранжевого, во вторую – каплю лакмуса, в третью – каплю фенолфталеина.

В пробирку помещают несколько кристаллов бензойной кислоты и прибавляют 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Со-

держимое пробирки встряхивают до растворения кристаллов. К полученному раствору добавляют по каплям раствор соляной кислоты до выпадения осадка.

**Запись данных опыта.** Как меняется окраска различных индикаторов в растворах кислот? Опишите наблюдаемые явления при взаимодействии бензойной кислоты с гидроксидом натрия и последующей обработкой соляной кислотой соответствующими уравнениями реакций. К какому типу относится данная реакция?

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Почему карбоновые кислоты обладают кислотными свойствами?
2. Сравните отношение карбоновых и неорганических кислот к активным металлам и гидроксидам металлов.
3. Сравните взаимодействие солей карбоновых и слабых неорганических кислот с сильными кислотами.
4. Как можно обнаружить функциональные производные карбоновых кислот?
5. Что означает термин гидролиз? Как этот процесс можно еще назвать?
6. Что получается при взаимодействии спирта с уксусным ангидридом? По какому признаку можно это определить? Напишите уравнение реакции.
7. Напишите уравнения синтезов эфиров. Как называется данная реакция? К какому классу органических веществ относятся продукты реакций?
8. Составьте уравнение реакций взаимодействия уксусной кислоты с: а) магнием; б) карбонатом натрия. Какие газы при этом выделяются?
9. Где реакция с карбонатом натрия может быть использована в лабораторной практике?

## **Лабораторная работа №6 Углеводы. Полисахариды**

*Цель работы:* доказать строение альдоз и кетоз – провести качественные реакции. Изучить кислотный гидролиз ди- и полисахаридов.

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

**Углеводы** – это природные соединения, имеющие в подавляющем большинстве состав  $C_n(H_2O)_m$ . Их подразделяют на низкомолекулярные углеводы и продукты их поликонденсации.

*Моносахариды* – мономеры, из остатков которых состоят углеводы более сложного строения.

*Олигосахариды* – олигомеры, содержащие от 2 до 10 моносахаридных остатков.

*Полисахариды* – полимеры, включающие до нескольких тысяч моносахаридных звеньев.

**Дисахариды** состоят из двух моносахаридных остатков, связанных гликозидной связью. Их можно рассматривать как О-гликозиды, в которых агликоном является остаток моносахарида.

Возможно два варианта образования гликозидной связи:

1) за счет гликозидного гидроксила одного моносахарида и спиртового гидроксила другого моносахарида;

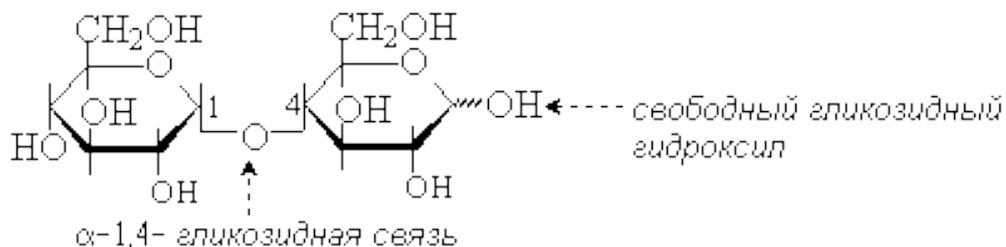
2) за счет гликозидных гидроксильных групп обоих моносахаридов.

Дисахарид, образованный первым способом, содержит свободный гликозидный гидроксил, сохраняет способность к цикло-оксо-таутомерии и обладает *восстанавливающими свойствами*.

В дисахариде, образованном вторым способом, нет свободного гликозидного гидроксила. Такой дисахарид не способен к цикло-оксо-таутомерии и является *невосстанавливающим*.

В природе в свободном виде встречается незначительное число дисахаридов. Важнейшими из них являются *мальтоза, целлобиоза, лактоза и сахароза*.

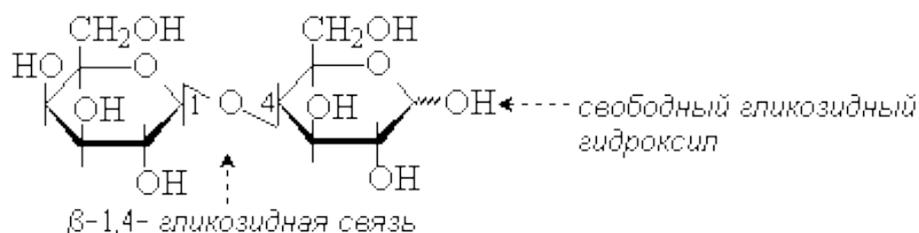
**Мальтоза** содержится в солоде и образуется при неполном гидролизе крахмала. Молекула мальтозы состоит из двух остатков D-глюкозы в пиранозной форме. Гликозидная связь между ними образована за счет гликозидного гидроксила в  $\alpha$ -конфигурации одного моносахарида и гидроксильной группы в положении 4 другого моносахарида.



$\alpha$ -D-глюкопиранозил -1,4-  $\alpha$  (или  $\beta$ )-D-глюкопираноза (  $\alpha$  (или  $\beta$ )-мальтоза:

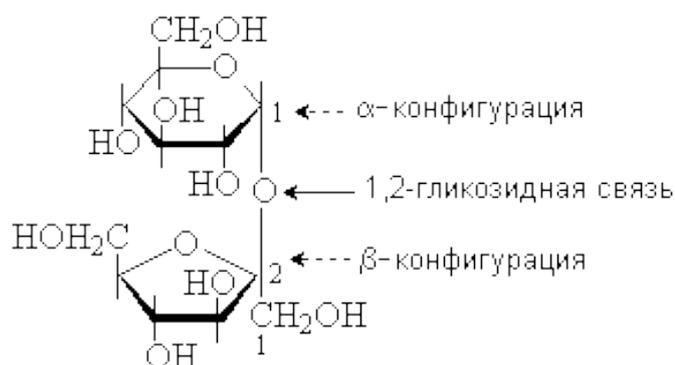
Мальтоза – это *восстанавливающий* дисахарид. Она способна к таутомерии и имеет  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры.

**Лактоза** содержится в молоке (4–5 %). Молекула лактозы состоит из остатков D-галактозы и D-глюкозы, связанных  $\beta$ -1,4-гликозидной связью. Лактоза – восстанавливающий дисахарид.



$\beta$ -D-галакопиранозил -1,4-  $\alpha$  (или  $\beta$ )-D-глюкопираноза (  $\alpha$  (или  $\beta$ )-лактоза:

**Сахароза** содержится в сахарном тростнике, сахарной свекле, соках растений и плодах. Она состоит из остатков D-глюкозы и D-фруктозы, которые связаны за счет гликозидных гидроксильных групп. В составе сахарозы D-глюкоза находится в пиранозной, а D-фруктоза – в фуранозной форме. Сахароза – невосстанавливающий дисахарид.



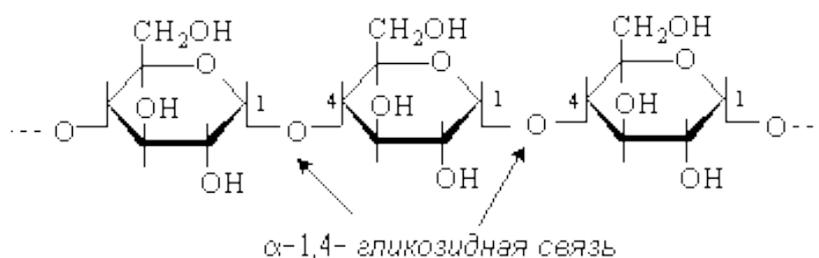
$\alpha$ -D-глюкопиранозил-1,2-  $\beta$ -D-фруктофуранозид  
сахароза

**Полисахариды** – полимеры, построенные из моносахаридных остатков, связанных гликозидными связями. Полисахариды могут иметь *линейное* или *разветвленное* строение. Полисахариды, состоящие из одинаковых моносахаридных остатков, назы-

вают *гомополисахаридами*, из остатков разных моносахаридов – *гетерополисахаридами*.

**Крахмал** – полисахарид растительного происхождения. Его основная биологическая функция – запасное вещество растений. Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов – *амилозы* (10–20 %) и *амилопектина* (80–90 %).

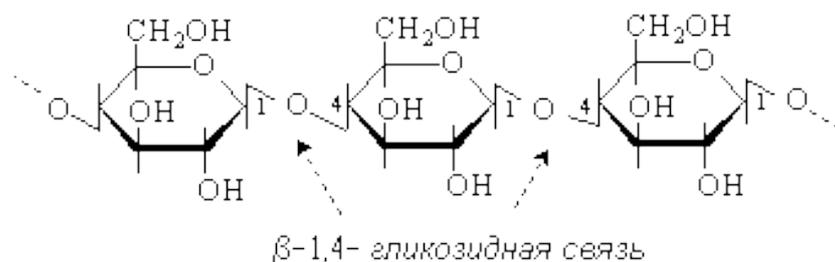
**Амилоза** – линейный гомополисахарид, состоящий из остатков D-глюкопиранозы, связанных  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями. Структурным элементом амилозы является дисахарид мальтоза.



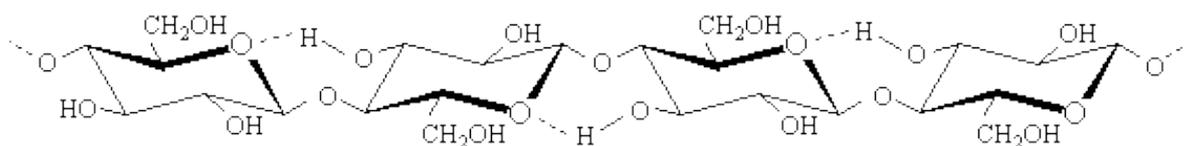
Цепь амилозы включает от 200 до 1000 моносахаридных единиц. Вследствие аксиального положения гликозидной связи макромолекула амилозы свернута в спираль.

Амилопектин – разветвленный гомополисахарид, построенный из остатков D-глюкопиранозы, которые связаны в основной цепи  $\alpha$ -1,4-гликозидными, а в местах разветвлений –  $\alpha$ -1,6-гликозидными связями. Разветвления расположены через каждые 20–25 моносахаридных остатков.

**Целлюлоза** – самый распространенный растительный полисахарид. Выполняет функцию опорного материала растений. Это линейный гомополисахарид, построенный из остатков D-глюкопиранозы, связанных  $\beta$ -1,4-гликозидными связями. Структурным элементом целлюлозы является целлобиоза.



Гликозидная связь в целлюлозе имеет экваториальное положение. Это определяет линейную конформацию целлюлозы, которая стабилизирована водородными связями.



Макромолекулы целлюлозы образуют волокна. В отличие от крахмала целлюлоза в воде не набухает и не растворяется. Для перевода целлюлозы в растворимую форму необходима её химическая модификация.

**Декстраны** – полисахариды бактериального происхождения, построенные из остатков  $\alpha$ -D-глюкопиранозы. Молекулы декстранов сильно разветвлены. Основным типом связи является  $\alpha$ -1,6-, а в местах разветвлений  $\alpha$ -1,4-,  $\alpha$ -1,3-, реже  $\alpha$ -1,2-гликозидные связи. Декстраны используют как заменители плазмы крови.

**Хитин** – основной полисахарид роговых оболочек насекомых и ракообразных, встречается в грибах. Хитин – неразветвленный полисахарид, построенный из остатков N-ацетил-D-глюкозамина, связанных  $\beta$ -1,4-гликозидными связями.

**Пектиновые вещества** содержатся в ягодах, фруктах и овощах, способствуют желеобразованию. Основной компонент пектиновых веществ – пектовая кислота – линейный полисахарид, построенный из остатков D-галактуроновой кислоты, связанных  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Растворы: 5 %-ные растворы глюкозы, фруктозы, лактозы и сахарозы; концентрированные и 2 н растворы соляной и серной кислот; 10 %-ный раствор гидроксида натрия; концентрированный раствор аммиака; 0,2 н раствор нитрата серебра; 10 %-ные растворы хлорида кальция и сульфата меди (II); 1 %-ный раствор крахмала; раствор йода в йодистом калии; вата (или фильтровальная бумага).

Приборы: фарфоровая ступка с пестиком, набор пробирок, 2 стакана (100 мл); асбестовая сетка, спиртовка, плитка.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

**Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в моно и дисахаридах**

К 1 мл раствора хлорида кальция добавляют 0,5 мл раствора гидроксида натрия и приливают раствор глюкозы до растворения

первоначально образовавшегося осадка. Содержимое пробирки взбалтывают.

В пробирке смешивают 1 мл раствора глюкозы, 1 мл раствора гидроксида натрия и 2 капли раствора сульфата меди (II). Содержимое пробирки взбалтывают.

Аналогичные опыты проводят с раствором фруктозы, сахарозы.

**Запись данных опыта.** Составьте уравнение образования сахарата кальция. Что наблюдаете при взаимодействии гидроксида меди (II) с сахарами? Напишите соответствующие уравнения реакций. Можно ли данные реакции отнести к качественным на сахара?

### **Опыт 2. Кислотный гидролиз крахмала**

В пробирку наливают 2 мл крахмального клейстера и добавляют 2 мл раствора серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и через равные промежутки времени (2 минуты) пипеткой отбирают пробы раствора (по 0,5 мл) в 5–6 пробирок. В охлажденные пробы добавляют по 1–2 капли раствора йода в йодистом калии. Нагревание раствора прекращают, когда проба раствора с йодом становится слабожелтой (не изменяет цвета).

**Запись данных опыта.** Что образуется при добавлении йода к крахмалу? Составьте схему взаимодействия.

### **Опыт 3. Гидролиз целлюлозы**

В фарфоровую ступку помещают небольшой кусочек ваты (или фильтровальной бумаги), приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты и растирают вату (бумагу) пестиком до получения густой кашицы. Если необходимо, добавляют еще несколько капель кислоты.

В ступку наливают 10–15 мл воды, растворяют в ней кашицу и выливают раствор в стаканчик. Полученный раствор кипятят около 10 минут. Гидролизат проверяют на присутствие глюкозы – реакция с гидроксидом меди (II).

**Запись данных опыта.** Приведите строение целлюлозы и составьте схему гидролиза целлюлозы. Обладает ли целлюлоза восстанавливающими свойствами?

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. По какой схеме гидролизуется крахмал? Изменяют продукты гидролиза окраску раствора йода?

2. Приведите формулу мальтозы и уравнение ее гидролиза. Обладает ли мальтоза восстанавливающими свойствами?

3. Почему возникло название класса «углеводы»? На какие группы они делятся?

4. Какие функциональные группы входят в состав углеводов? Как это доказать?

5. Какими свойствами отличаются моно-, ди- и полисахариды?

6. Какие продукты обнаруживаются при гидролизе сахарозы? крахмала? целлюлозы? Какой вывод можно сделать о строении данных соединений?

7. Что происходит при нагревании сахаратов меди? Напишите уравнения реакций. У каких растворов изменений не наблюдается? Почему?

8. Какие из углеводов можно назвать восстанавливающими, а какие не восстанавливающими? Какую функциональную группу определяют данной реакцией?

9. Что происходит при нагревании сахаратов меди? Напишите уравнения реакций. У каких растворов изменений не наблюдается?

## **Лабораторная работа №7** **Изучение свойств белков**

*Цель работы:* познакомиться с основными химическими свойствами аминокислот. Изучить качественные реакции на белок.

### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**Белки** – высокомолекулярные органические соединения, состоящие из остатков  $\alpha$ -аминокислот.

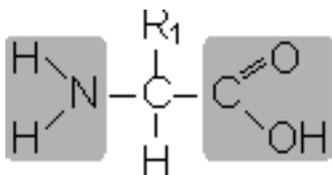
В **состав белков** входят углерод, водород, азот, кислород, сера. Часть белков образует комплексы с другими молекулами, содержащими фосфор, железо, цинк и медь.

**Белки** – непериодические полимеры, мономерами которых являются  **$\alpha$ -аминокислоты**. Обычно в качестве мономеров белков называют 20 видов  $\alpha$ -аминокислот, хотя в клетках и тканях их обнаружено свыше 170.

В зависимости от того, могут ли аминокислоты синтезироваться в организме человека и других животных, различают: **за-**

**менимые аминокислоты** – могут синтезироваться; **незаменимые аминокислоты** – не могут синтезироваться. Незаменимые аминокислоты должны поступать в организм вместе с пищей. Растения синтезируют все виды аминокислот.

В зависимости от аминокислотного состава, **белки бывают: полноценными** – содержат весь набор аминокислот; **неполноценными** – какие-то аминокислоты в их составе отсутствуют. Если белки состоят только из аминокислот, их называют **простыми**. Если белки содержат помимо аминокислот еще и неаминокислотный компонент (простетическую группу), их называют **сложными**. Простетическая группа может быть представлена металлами (металлопротеины), углеводами (гликопротеины), липидами (липопротеины), нуклеиновыми кислотами (нуклеопротеины).



Все **аминокислоты содержат**: 1) карбоксильную группу (–COOH), 2) аминогруппу (–NH<sub>2</sub>), 3) радикал или R-группу (остальная часть молекулы). Строение радикала у разных видов аминокислот – различное. В зависимости от количества аминогрупп и карбоксильных групп, входящих в состав аминокислот, различают: **нейтральные аминокислоты**, имеющие одну карбоксильную группу и одну аминогруппу; **основные аминокислоты**, имеющие более одной аминогруппы; **кислые аминокислоты**, имеющие более одной карбоксильной группы.

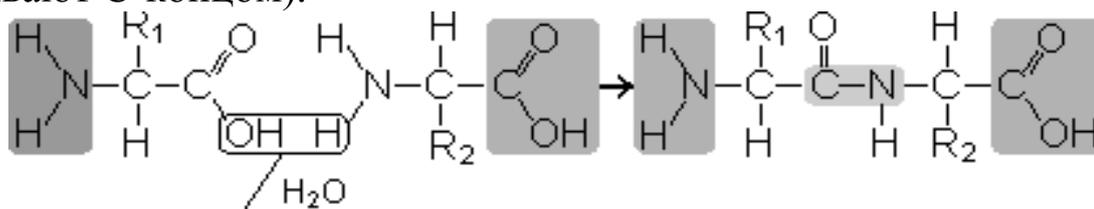
Аминокислоты являются **амфотерными соединениями**, так как в растворе они могут выступать как в роли кислот, так и оснований. В водных растворах аминокислоты существуют в разных ионных формах.

### **Пептидная связь**

**Пептиды** – органические вещества, состоящие из остатков аминокислот, соединенных пептидной связью.

Образование пептидов происходит в результате реакции конденсации аминокислот. При взаимодействии аминогруппы одной аминокислоты с карбоксильной группой другой между ними возникает ковалентная азот-углеродная связь, которую и

называют **пептидной**. В зависимости от количества аминокислотных остатков, входящих в состав пептида, различают **дипептиды, трипептиды, тетрапептиды** и т.д. Образование пептидной связи может повторяться многократно. Это приводит к образованию **полипептидов**. На одном конце пептида находится свободная аминогруппа (его называют N-концом), а на другом – свободная карбоксильная группа (его называют C-концом).

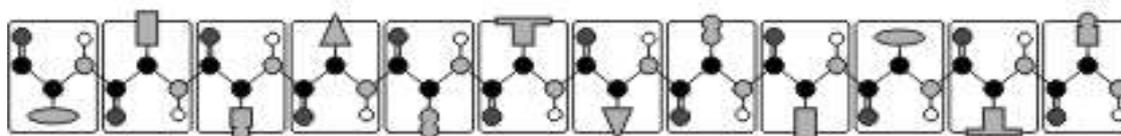


### **Пространственная организация белковых молекул**

Выполнение белками определенных специфических функций зависит от пространственной конфигурации их молекул, кроме того, клетке энергетически невыгодно держать белки в развернутой форме, в виде цепочки, поэтому полипептидные цепи подвергаются укладке, приобретая определенную трехмерную структуру, или конформацию. Выделяют 4 уровня **пространственной организации белков**.

**Первичная структура белка** – последовательность расположения аминокислотных остатков в полипептидной цепи, составляющей молекулу белка. Связь между аминокислотами – пептидная.

#### **Первичная структура белка**



Если молекула белка состоит всего из 10 аминокислотных остатков, то число теоретически возможных вариантов белковых молекул, отличающихся порядком чередования аминокислот, –  $10^{20}$ . Имея 20 аминокислот, можно составить из них еще большее количество разнообразных комбинаций. В организме человека обнаружено порядка десяти тысяч различных белков, которые отличаются как друг от друга, так и от белков других организмов.

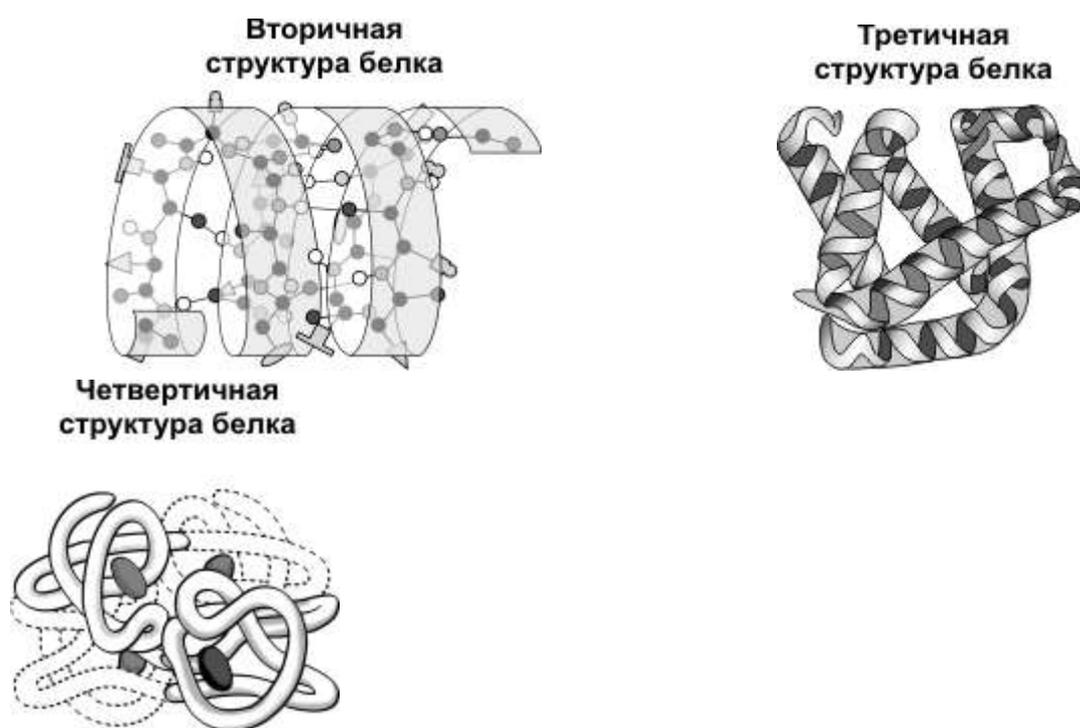
Именно первичная структура белковой молекулы определяет свойства молекул белка и ее пространственную конфигурацию. Замена всего лишь одной аминокислоты на другую в полипептидной цепочке приводит к изменению свойств и функций белка. Например, замена в  $\beta$ -субъединице гемоглобина шестой глутаминовой аминокислоты на валин приводит к тому, что молекула гемоглобина в целом не может выполнять свою основную функцию – транспорт кислорода; в таких случаях у человека развивается заболевание – серповидноклеточная анемия.

**Вторичная структура** – упорядоченное свертывание полипептидной цепи в спираль (имеет вид растянутой пружины). Витки спирали укрепляются водородными связями, возникающими между карбоксильными группами и аминогруппами. Практически все СО- и NH-группы принимают участие в образовании водородных связей. Они слабее пептидных, но, повторяясь многократно, придают данной конфигурации устойчивость и жесткость. На уровне вторичной структуры существуют белки: фиброин (шелк, паутина), кератин (волосы, ногти), коллаген (сухожилия).

**Вторичная структура** – упорядоченное свертывание полипептидной цепи в спираль (имеет вид растянутой пружины). Витки спирали укрепляются водородными связями, возникающими между карбоксильными группами и аминогруппами. Практически все СО- и NH-группы принимают участие в образовании водородных связей. Они слабее пептидных, но, повторяясь многократно, придают данной конфигурации устойчивость и жесткость. На уровне вторичной структуры существуют белки: фиброин (шелк, паутина), кератин (волосы, ногти), коллаген (сухожилия).

**Третичная структура** – укладка полипептидных цепей в глобулы, возникающая в результате возникновения химических связей (водородных, ионных, дисульфидных) и установления гидрофобных взаимодействий между радикалами аминокислотных остатков. Основную роль в образовании третичной структуры играют гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. В водных растворах гидрофобные радикалы стремятся спрятаться от воды, группируясь внутри глобулы, в то время как гидрофильные ради-

калы в результате гидратации (взаимодействия с диполями воды) стремятся оказаться на поверхности молекулы. У некоторых белков третичная структура стабилизируется дисульфидными ковалентными связями, возникающими между атомами серы двух остатков цистеина. На уровне третичной структуры существуют ферменты, антитела, некоторые гормоны.



**Четвертичная структура** характерна для сложных белков, молекулы которых образованы двумя и более глобулами. Субъединицы удерживаются в молекуле благодаря ионным, гидрофобным и электростатическим взаимодействиям. Иногда при образовании четвертичной структуры между субъединицами возникают дисульфидные связи. Наиболее изученным белком, имеющим четвертичную структуру, является **гемоглобин**. Он образован двумя  $\alpha$ -субъединицами (141 аминокислотный остаток) и двумя  $\beta$ -субъединицами (146 аминокислотных остатков). С каждой субъединицей связана молекула гема, содержащая железо.

Если по каким-либо причинам пространственная конформация белков отклоняется от нормальной, белок не может выполнять свои функции. Например, причиной «коровьего бешенства» (губкообразной энцефалопатии) является аномальная конформация прионов — поверхностных белков нервных клеток.

## *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Растворы: 1 %-ный раствор глицина; 0,2 %-ный раствор метилового красного; оксид меди (II); 0,2 н раствор гидроксид натрия; 2 н раствор соляной кислоты; водный раствор белка; концентрированный раствор гидроксида натрия; азотная кислота ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ); кристаллический и 10 %-ный раствор сульфата меди (II); ацетат натрия; 1 %-ный раствор хлорида железа (III); 40 %-ный раствор формальдегида; этанол; 10 %-ный раствор ацетата свинца; белая шерсть.

Приборы: набор пробирок, спиртовка.

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

### **Опыт 1. Свертывание белков**

В четыре пробирки помещают по 0,5 мл раствора яичного белка. Содержимое первой пробирки нагревают до кипения, охлаждают и растворяют в воде.

В остальные пробирки добавляют соответственно раствор формальдегида, этанол и уксусную кислоту.

**Запись данных опыта.** Какие изменения происходят в структуре белка при нагревании? Меняется ли его первичная структура? Что наблюдаете при добавлении к белку спирта и кислоты?

### **Опыт 2. Осаждение белка солями тяжелых металлов**

Берут две пробирки и помещают в них по 1 мл раствора яичного белка. В первую пробирку добавляют 1 каплю раствора сульфата меди (II), во вторую – 1 каплю раствора ацетата свинца.

**Запись данных опыта.** Наличие каких функциональных групп обуславливает взаимодействие белка с солями тяжелых металлов? Составьте схемы реакций, лежащих в основе процесса осаждения белка солями тяжелых металлов.

### **Опыт 3. Биуретовая реакция на белки**

В пробирку помещают 1 мл раствора яичного белка, 1 мл раствора гидроксида натрия и 1 – 2 капли раствора сульфата меди.

**Запись данных опыта.** Напишите схему реакции биурета с гидроксидом меди (II). Наличие какого структурного фрагмента в молекуле необходимо для положительной биуретовой реакции? Можно ли считать данную реакцию качественной на белок?

#### **Опыт 4. Реакция на серу**

В пробирку помещают комочек белой шерстяной пряжи, 0,5 мл раствора гидроксида натрия, 3–4 капли раствора ацетата свинца и нагревают содержимое пробирки в пламени спиртовки.

**Запись данных опыта.** Опишите наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции.

#### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Что происходит с белком при добавлении формальдегида? Какое действие формальдегида иллюстрирует опыт? Где данная реакция находит применение в быту?

2. В чем проявляется двойственность химических функций аминокислот? Как это можно доказать?

3. Что такое денатурация белка?

4. Какие качественные реакции на белки Вы изучили? Какие структурные фрагменты белков они позволяют обнаружить?

5. Какой цвет индикатора метилового красного при добавлении его к глицину? Почему?

6. Какие белки дают качественную реакцию на серу?

7. Как называется процесс свертывания белков?

8. Почему свернувшийся белок не растворяется в воде?

9. Классификация аминокислот, входящих в состав белков.

### **Лабораторная работа №8**

#### **Обнаружение витамина а, с и d**

**в подсолнечном масле, яблочном соке**

**и в курином желтке, соответственно**

*Цель работы:* экспериментальным путем изучить качественные реакции на некоторые витамины.

#### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

Витамины (лат. *vita* жизнь + амины) – низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, абсолютно необходимые для нормальной жизнедеятельности организмов. Являются незаменимыми пищевыми веществами, т.к. за исключением никотиновой кислоты они не синтезируются организмом человека и поступают главным образом в составе продуктов питания.

В отличие от всех других жизненно важных пищевых веществ (незаменимых аминокислот, полиненасыщенных жирных кислот и т.д.), витамины не обладают пластическими свойствами и не используются организмом в качестве источника энергии. Участвуя в разнообразных химических превращениях, они оказывают регулирующее влияние на обмен веществ и тем самым обеспечивают нормальное течение практически всех биохимических и физиологических процессов в организме.

Большинство известных витаминов представлено не одним, а несколькими соединениями (витамерами), обладающими сходной биологической активностью. Для наименования групп подобных родственных соединений применяют буквенные обозначения; витамеры принято обозначать терминами, отражающими их химическими природу. Примером может служить витамин В6, группа которого включает три витамера: пиридоксин, пиридоксаль и пиридоксамин.

Известно 13 незаменимых пищевых веществ, которые безусловно являются витаминами. Их принято делить на *водорастворимые* и *жирорастворимые*.

Классификация, номенклатура витаминов и их специфические функции в организме человека.

Витамин	Витамеры	Активные формы витаминов	Специфические функции витаминов
Водорастворимые витамины			
<u>Витамин С</u>	<u>Аскорбиновая кислота, дегидроаскорбиновая кислота</u>	<u>Не известны</u>	<u>Участвует в гидроксировании пролина в оксипролин в процессе созревания коллагена</u>
<u>Тиамин (витамин В1)</u>	<u>Тиамин</u>	<u>Тиаминдифосфат (ТДФ, тиаминпиродифосфат, кокарбоксилаза)</u>	<u>В форме ТДФ является коферментом ферментов углеводно-энергетического обмена</u>
<u>Рибофлавин (витамин В2)</u>	<u>Рибофлавин</u>	<u>Флавиномононуклеотид (ФМН), флавинадениндинуклеотид (ФАД)</u>	<u>В форме ФМН и ФАД образует простетические группы флавиновых оксидоредуктаз – ферментов энергетического, липидного, аминокислотного обмена</u>
<u>Пантотеновая кислота (устаревшее название)</u>	<u>Пантотеновая кислота</u>	<u>Кофермент А (коэнзим А; КоА)</u>	<u>В форме КоА участвует в процессах биосинтеза, окисления и других превращениях жирных</u>

Витамин	Витамеры	Активные формы витаминов	Специфические функции витаминов
<u>ниацин – витамин В5)</u>			<u>кислот и стероидов (холестерина, стероидных гормонов), в процессах ацетилирования, синтезе ацетилхолина</u>
<u>Витамин В6</u>	<u>Пиридоксаль, пиридоксин, пиридоксамин</u>	<u>Пиридоксальфосфат (ПАЛФ)</u>	<u>В форме ПАЛФ является коферментом большого числа ферментов азотистого обмена (трансаминаз, декарбоксилаз аминокислот) и ферментов, участвующих в обмене серосодержащих аминокислот, триптофана, синтезе гема</u>
<u>Витамин В12 (кобаламины)</u>	<u>Цианокобаламин, оксикобаламин</u>	<u>Метилкобаламин (СН3В12), дезоксиаденозил-кобаламин (ДАВ12)</u>	<u>В форме СН3В12 участвует в синтезе метионина из гомоцистеина; в форме ДАВ12 участвует в расщеплении жирных кислот и аминокислот с разветвленной цепью или нечетным числом атомов углерода</u>
<u>Ниацин (витамин РР)</u>	<u>Никотиновая кислота, никотинамид</u>	<u>Никотинамидадениндинуклеотид (НАД); никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ)</u>	<u>В форме НАД и НАДФ является первичным акцептором и донором электронов и протонов в окислительно-восстановительных реакциях, катализируемых различными дегидрогеназами</u>
<u>Фолат (устаревшее название – витамин Вс)</u>	<u>Фолиевая кислота, полиглутаматы фолиевой кислоты</u>	<u>Тетрагидрофолиевая кислота (ТГФК)</u>	<u>В форме ТГФК осуществляет перенос одноуглеродных фрагментов при биосинтезе пуриновых оснований, тимидина, метионина</u>
<u>Биотин (устаревшее название – витамин Н)</u>	<u>Биотин</u>	<u>Остаток биотина, связанный с ε-аминогруппой остатка лизина в молекуле апофермента</u>	<u>Входит в состав карбоксилаз, осуществляющих начальный этап биосинтеза жирных кислот</u>
<b>Жирорастворимые витамины</b>			
<u>Витамин А</u>	<u>Ретинол, ретиналь, ретиноевая кислота, ретинола ацетат</u>	<u>Ретиналь, ретинилфосфат</u>	<u>В форме ретиналя входит в состав зрительного пигмента родопсина, обеспечивающего восприятие света (превращение светового импульса в электрический). В форме ретинилфосфата участвует как переносчик остатков сахаров в биосинтезе гликопротеидов</u>
<u>Витамин</u>	<u>Эргокальциферол</u>	<u>1,25-Диоксихоле-</u>	<u>Гормон, участвующий в поддер-</u>

Витамин	Витамеры	Активные формы витаминов	Специфические функции витаминов
<u>Д (кальциферолы)</u>	<u>(D2); холекальциферол (D3)</u>	<u>кальциферол (1,25-(OH)2-D3)</u>	<u>жании гомеостаза кальция в организме; усиливает всасывание кальция и фосфора в кишечнике и его мобилизацию из скелета; влияет на дифференцировку клеток эпителиальной и костной ткани, кроветворной и иммунной систем</u>
<u>Витамин Е (токоферолы)</u>	<u>α-, β-, γ-, δ-токоферолы</u>	<u>Наиболее активная форма α-токоферол</u>	<u>Выполняет роль биологического антиоксиданта, инактивирующего свободнорадикальные формы кислорода, защищает липиды биологических мембран от перекисного окисления</u>
<u>Витамин К</u>	<u>Филлохинон (витамин К1); менахиноны (витамины К2) 2-метил-1,4-нафтохинон (менадион, витамин К3)</u>	<u>Дигидровитамин К</u>	<u>Участвует в превращении протромбина в протромбин, а также в аналогичных превращениях некоторых белков, участвующих в процессе свертывания крови, и костного белка остеокальцина</u>

Прием витаминов в дозах, существенно превышающих физиологическую потребность, может привести к нежелательным побочным эффектам, а иногда и к тяжелой интоксикации. Подобные патологические состояния называют гипервитаминозами. *Особенно опасно применение высоких доз витаминов D и A.*

Водорастворимые витамины значительно легче выводятся из организма, и лишь превышение физиологической дозы в десятки и сотни раз, особенно при парентеральном введении, может обусловить возникновение неспецифических побочных эффектов (тошноты, диареи, крапивницы), быстро исчезающих при отмене препаратов, вызвавших гипервитаминоз или при коррекции рациона.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Приборы: пробирки, штативы, стеклянные палочки, пипетки, спиртовка, спички.

Растворы:  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $ZnSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $NaOH$ ,  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $KI$ , гранулы алюминия, цинка.

## *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

### **Опыт 1. Обнаружение витамина А в подсолнечном масле**

В пробирку налить 1 мл подсолнечного масла и добавить несколько капель 1 %-го раствора  $\text{FeCl}_3$ . Оцените качественно содержание витамина.

### **Опыт 2. Обнаружение витамина С в яблочном соке**

В пробирку налить 2 мл сока и добавить воды, доведя объем до 10 мл.

Затем добавить немного крахмального клейстера. После по каплям до появления устойчивого синего окрашивания на 10–15 с добавить раствор йода. Оцените качественно содержание витамина.

### **Опыт 3. Определение витамина D в курином желтке**

В пробирку налить 1 мл раствора яичного желтка и прилить 1 мл раствора брома. Оцените качественно содержание витамина.

## *КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ*

1. Как называется нехватка витаминов?
2. Какие витамины относятся к жирорастворимым?
3. Приведите классификацию витаминов.
4. Чем опасна нехватка витаминов С, D и А?
5. Как по-другому называется витамин D?
6. В каких продуктах содержится витамин А?
7. Как часто нужно употреблять витамины?
8. В каких продуктах содержится витамин D?

## **Лабораторная работа №9**

### **Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств**

*Цель работы:* исследование моющего действия растворов мыла и синтетического порошка.

## *ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ*

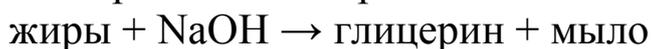
Мыло было известно человеку до новой эры летоисчисления. Самое раннее упоминание о мыле в европейских странах встречается у римского писателя и ученого Плиния Старшего (23–79 гг.). В трактате «Естественная история» Плиний писал о способах получения мыла омылением жиров. Мало того, он пи-

сал о твердом и мягком мыле, получаемом с использованием соды и поташа соответственно.

Технология изготовления мыла из животных жиров складывалась на протяжении многих веков. На научную основу производство мыла было поставлено в начале XIX века. Этому способствовали многочисленные исследования французского химика М. Шевреля в области химии жиров. В середине XIX века химики могли точно назвать состав всех полученных и применяемых мыл.

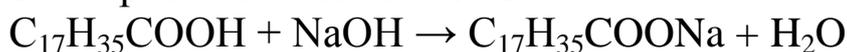
С тех пор производство мыла не претерпело принципиальных изменений. Мыла наших дней – это натриевые или калиевые соли стеариновой, олеиновой и некоторых других кислот с различными специальными добавками.

Мыло получают в результате нагревания жира с гидроксидом или карбонатом натрия:



Для отделения образовавшегося мыла к продуктам реакции добавляют раствор хлорида натрия, мыло всплывает на поверхность, его собирают и придают ему форму.

В последнее время в целях экономии жира карбоновую кислоту получают из нефтепродуктов, из которых в дальнейшем получают натриевые и калиевые соли:



СМС (синтетические моющие средства) – натриевые соли синтетических кислот (сульфо кислот, сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты). СМС в основном состоят из алкилсульфатных солей натрия RO-SO<sub>2</sub>-ONa. R – углеводородный радикал, имеющий в составе от 8 до 18 атомов углерода.

### *ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ*

Приборы: пробирки, штативы, стеклянные палочки, спиртовка.

Растворы: твердое мыло, 1 % раствор мыла и синтетического порошка, фенолфталеин, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>.

### *ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ*

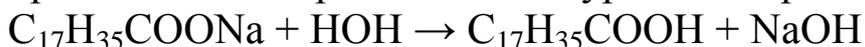
#### **Опыт 1.**

В две пробирки налили по 3–4 мл жесткой воды (раствора хлорида кальция). В одну пробирку по каплям добавили раствор стирального порошка, полученную смесь взболтали. Наблюдаем

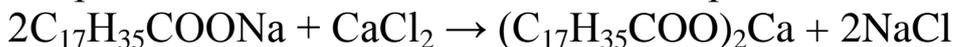
образование устойчивой пены. Во вторую пробирку по каплям добавили раствор мыла, полученную смесь взболтали. Наблюдаем выпадение хлопьев осадка. Для получения устойчивой пены требуется добавление большего количества мыльного раствора. Какой раствор не утрачивает своей моющей способности даже в жесткой воде?

### **Опыт 2.**

В пробирку с мыльной стружкой прилейте воды и несколько капель фенолфталеина. Что наблюдаете? О чем говорит изменение окраски индикатора? Составьте уравнение реакции.



В жесткой воде мыло взаимодействует с растворимыми солями кальция и магния, что приводит к образованию хлопьев – нерастворимых солей кальция и высших карбоновых кислот:



### **Опыт 3.**

Внести медную проволоку, смоченную раствором жидкого мыла, в пламя спиртовки. В какой цвет оно окрашивается?

О наличии каких катионов это свидетельствует? (*Катионов калия ( $K^+$ )*).

Внести раствор твердого мыла в пламя спиртовки. В какой цвет оно окрашивается? О присутствии каких катионов это свидетельствует? (*Катионов натрия ( $Na^+$ )*). Сделайте вывод.

## **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Почему во все лосьоны для очистки кожи лица, помимо веществ, растворяющих кожное сало и удаляющих загрязнения, обязательно добавляют слабые кислоты?
2. Почему мыло плохо мылится в морской воде?
3. Где расходуется больше мыла: в мягкой или жесткой воде?
4. Какое моющее средство не утрачивает своего действия в жесткой воде?
5. Какая вода называется жесткой?
6. Какой состав имеют синтетические моющие средства?
7. Чем отличается по химическому составу твердое мыло от жидкого? Хозяйственное от туалетного?

8. Сколько необходимо натрий гидроксида и стеариновой кислоты для получения 1т твердого мыла?

9. Почему при стирке в жесткой воде необходимо использовать больше моющего средства, чем указано на упаковке?

10. Почему синтетические моющие вещества получили название ПАВ?

11. Для чего в состав моющих средств включают энзимы? И почему такие средства нельзя использовать при температуре свыше 40 °С?

## Список литературы

1. Габриелян, О. С. Химия для профессий и специальностей технического профиля: учебник для студентов образовательных учреждений СПО на базе основного общего образования с получением среднего общего образования / О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов. – Москва: Академия, 2017. – 272 с.

2. Анфиногенова, И. В. Химия [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 299 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/himiya-420537>

2. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты. – 3-е изд., испр. и доп. [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 249 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/himiya-algoritmyresheniya-zadach-i-testy-415083>

3. Зайцев, О. С. Химия. лабораторный практикум и сборник задач [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 202 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/himiya-laboratornyu-praktikum-i-sbornikzadach-414865>

4. Росин, И. В. Химия. [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 420 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/himiya-uchebnik-i-zadachnik-413875>

5. Фадеев, Г. Н. Химия. – 2-е изд., пер. и доп. [электронный ресурс]. – Москва: Юрайт, 2018. – 427 с. – Режим доступа: <https://biblio-online.ru/book/himiya-414512>

6. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник для СПО / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. – Москва: Юрайт, 2018. — 608 с. – Режим доступа: [www.biblio-online.ru/book/B4F8E316-A4AA-4D2B-97FC-089F347F6FF2](http://www.biblio-online.ru/book/B4F8E316-A4AA-4D2B-97FC-089F347F6FF2)

## Приложение

Таблица П.1

### Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем при 298 К

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение электродного процесса	$E^{\circ}$ , В
1	2	3	4
$Al^{3+}$	Al (к.)	Алюминий $Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,66
$Ba^{2+}$	Ba (к.)	Барий $Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	2,91
$Be^{2+}$	Be (к.)	Бериллий $Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,85
$2Br^{-}$	$Br_2$ (ж.)	Бром $Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^{-}$	+1,07
$V^{2+}$	V (к.)	Ванадий $V^{2+} + 2\bar{e} = V$	-1,18
$Bi^{3+}$	Bi (к.)	Висмут $Bi^{3+} + 3\bar{e} = Bi$	+0,22
$2H^{+}$	$H_2$ (г.)	Водород $2H^{+} + 2\bar{e} = H_2$	0,00
$Fe^{2+}$	Fe (к.)	Железо $Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,44
$Au^{3+}$	Au (к.)	Золото $Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,50
$In^{3+}$	In (к.)	Индий $In^{3+} + 3\bar{e} = In$	-0,34
$2IO_3^{-}$ $I_2$ (к.)	$I_2$ (к.) $2I^{-}$	Йод $2IO_3^{-} + 12H^{+} + 10\bar{e} = I_2 + 6H_2O$ $I_2 + 2\bar{e} = 2I^{-}$	+1,19 +0,54
$Cd^{2+}$	Cd (к.)	Кадмий $Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,40
$K^{+}$	K (к.)	Калий $K^{+} + \bar{e} = K$	-2,92

Продолжение таблицы

1	2	3	4
$\text{Ca}^{2+}$	Ca (к.)	Кальций $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,87
$\text{O}_2$ (г.) $\text{O}_2$ (г.)	$\text{H}_2\text{O}_2$ $2\text{OH}^-$	Кислород $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$	+0,68 +0,40
$\text{Co}^{2+}$	Co (к.)	Кобальт $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,29
$\text{Mg}^{2+}$	Mg (к.)	Магний $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,36
$\text{Mn}^{2+}$ $\text{MnO}_4^-$	Mn (к.) $\text{MnO}_4^{2-}$	Марганец $\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$ $\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	-1,18 +0,56
$\text{Cu}^{2+}$	Cu (к.)	Медь $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
$\text{Na}^+$	Na (к.)	Натрий $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,71
$\text{Ni}^{2+}$	Ni (к.)	Никель $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+}$ $\text{Sn}^{4+}$	Sn (к.) $\text{Sn}^{2+}$	Олово $\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$ $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	-0,14 +0,15
$\text{Pd}^{2+}$	Pd (к.)	Палладий $\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,90
$\text{Pt}^{2+}$	Pt (к.)	Платина $\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,19
$\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg}$ (ж.)	Ртуть $\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	+0,85
$\text{SO}_4^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$ $\text{SO}_2$ $2\text{SO}_4^{2-}$	Сера $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$ $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	-0,93 +0,17 +2,01

## Продолжение таблицы

1	2	3	4
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag (к.)}$	Серебро $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,80
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb (к.)}$	Свинец $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Sr (к.)}$	Стронций $\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti (к.)}$	Титан $\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,60
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_3$	Фосфор $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
$\text{Cl}_2$ (г.) $\text{HClO}$	$2\text{Cl}^-$ $\text{Cl}^-$	Хлор $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,36 +1,50
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr (к.)}$	Хром $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn (к.)}$	Цинк $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76

Таблица П.2

**Растворимость солей и гидроксидов металлов  
в воде при 298 К**

Ионы	Br <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ag <sup>+</sup>	н	м	н	н	н	р	н	р	–	н	н	м
Al <sup>3+</sup>	р	+	?	–	р	м	р	р	н	н	+	р
Ba <sup>2+</sup>	р	р	р	н	р	м	р	р	р	н	р	н
Be <sup>2+</sup>	р	+	?	н*	р	р	р	р	н	н	+	р
Bi <sup>3+</sup>	+	+	–	–	+	н	н	+	н	н	н	+
Ca <sup>2+</sup>	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	м
Cd <sup>2+</sup>	р	р	м	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Co <sup>2+</sup>	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Cr <sup>3+</sup>	р	+	н	–	р	м	н	р	н	н	н*	р
Cs <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Cu <sup>2+</sup>	р	р	н	н*	р	р	–	р	н	н	н	р
Fe <sup>2+</sup>	р	р	н	н	р	м	р	р	н	н	н	н
Fe <sup>3+</sup>	р	–	н	–	р	н	–	р	н	н	+	р
Ga <sup>3+</sup>	+	–	–	–	р	н	+	р	н	н	+	р
Hg <sup>2+</sup>	м	р	р	–	р	+	н	+	–	н	н	+
In <sup>3+</sup>	р	–	н	–	р	м	р	р	н	н	н	р
K <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	н	р	р	р	м	р	р
Mg <sup>2+</sup>	р	р	р	м	р	м	р	р	н	н	н	р
Mn <sup>2+</sup>	р	р	н	н	р	р	р	р	н	н	н	р
Na <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni <sup>2+</sup>	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Pb <sup>2+</sup>	м	р	н	н*	м	м	м	р	н	н	н	н
Pt <sup>2+</sup>	н	?	н	–	н	–	н	–	н	–	н	–
Rb <sup>+</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Sn <sup>2+</sup>	+	+	–	–	+	р	м	+	н	н	+	+
Zn <sup>2+</sup>	р	р	н	н*	р	м	р	р	н	н	н	р

## Примечание

Обозначения: р – хорошо растворимый, м – малорастворимый, н – практически нерастворимый, ∞ – неограниченно растворимый, (+) – полностью реагирует с водой, (–) – не существует, (\*) – осадок из водного раствора не образуется вследствие полного гидролиза, ? – отсутствуют данные по растворимости.

**Растворимость оксидов и гидроксидов металлов  
в растворах щелочей**

$M^{n+}$	$Me_2O_n$	$Me(OH)_n$	$M^{n+}$	$Me_2O_n$	$Me(OH)_n$
$Li^+$	р	р	$Cr^{3+}$	р	р
$K^+$	р	р	$Ga^{3+}$	р	р
$Ba^{2+}$	р	р	$Fe^{2+}$	н	н
$Ca^{2+}$	н	н	$Cd^{2+}$	н	н
$Be^{2+}$	р	р	$Co^{2+}$	н	н
$Na^+$	р	р	$Ni^{2+}$	н	н
$Mg^{2+}$	н	н	$Sn^{2+}$	р	р
$Al^{3+}$	р	р	$Pb^{2+}$	р	р
$Ti^{2+}$	р	р	$Fe^{3+}$	н	н
$Mn^{2+}$	н	н	$Bi^{3+}$	р	р
$Cr^{2+}$	н	н	$Cu^{2+}$	н	н
$Zn^{2+}$	р	р	$Au^{3+}$	р	р