

**Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана
2009 г.**

УДК 546

ББК 24.1

М54

Рецензент В.О. Гладышев

Методические указания к выполнению лабораторных работ по неорганической химии / В.И. Ермолаева, Н.Н. Двумичанская, В.М. Горшкова, Л.Е. Слынько. - М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. - 103 [5] с.

Методические указания включают описания работ по основным разделам неорганической химии, представлены порядок их выполнения и рекомендации к оформлению. Приведены контрольные вопросы и задачи, даны примеры решения задач.

Для студентов кафедры «Экология и промышленная безопасность» и факультета «Биомедицинская техника» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

УДК 546

ББК 24.1

Правила работы в химической лаборатории

Во избежание несчастных случаев при выполнении лабораторной работы к ней допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и соблюдающие инструкции по проведению лабораторного эксперимента.

В лаборатории запрещается:

1. Находиться в верхней одежде.
2. Ставить сумки и другие посторонние предметы на лабораторные столы.
3. Самовольно переходить от одного рабочего стола к другому.
4. Принимать пищу и курить.
5. Сливать или высыпать избыток реактива обратно в емкости, в которых они находились.
6. Включать приборы, на которых в данный момент не проводятся работы.
7. Выполнять самостоятельно эксперименты, не предусмотренные в данном пособии.

Студенты обязаны:

1. Соблюдать чистоту и порядок на рабочем месте.
2. Опыты, связанные с использованием и получением летучих и ядовитых веществ, проводить в вытяжном шкафу.
3. Жидкие реагенты отбирать с помощью пипеток, а сыпучие с помощью специальных ложечек или шпателей.
4. При проведении реакции в микропробирке, на стеклянной пластине или специальном планшете необходимое количество реактива вводить по каплям. При нанесении реактивов во избежание их загрязнения капилляр или кончик пипетки не должны касаться пластины или ранее нанесенных капель.
5. Внимательно относиться к рекомендациям преподавателя по проведению эксперимента.
6. По окончании работы привести в порядок свое рабочее место, вымыть посуду и отметить выполнение лабораторной работы у преподавателя.

Общие требования к выполнению лабораторного практикума:

1. К выполнению лабораторной работы допускаются студенты, предварительно оформившие работу в лабораторном журнале.

2. В лабораторном журнале должны быть указаны номер лабораторной работы, ее название, цель, краткие теоретические сведения, практическая часть (названия опытов, приведенные в методическом пособии таблицы, уравнения реакций и пр.). Наблюдаемые явления и выводы студент вносит в журнал при выполнении работы, для чего должно быть предусмотрено соответствующее место в журнале.

3. Пропущенные лабораторные работы отрабатываются в ходе семестра по специальной записи в лаборатории. К отработке допускаются студенты, оформившие лабораторную работу и получившие допуск у преподавателя, ведущего занятия в группе.

4. Студенты, пропустившие несколько лабораторных работ, допускаются к их отработке по направлению деканата.

5. Лабораторный практикум считается выполненным, если студент отработал и защитил все лабораторные работы, после чего он допускается к зачету.

Работа №1. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы – изучение методов получения и отличительных особенностей оксидов, оснований, кислот и солей, проявляющихся в химических реакциях.

Теоретическая часть

Неорганические соединения разделяются на классы по составу и химическим свойствам, которые вещества проявляют в химических реакциях.

К *двухэлементным*, или бинарным, соединениям относят оксиды, галогениды (фториды, хлориды, бромиды, иодиды), халькогениды (сульфиды, селениды, теллуриды), нитриды, карбиды и пр.

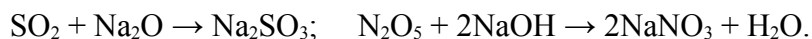
Среди *многоэлементных* соединений различают гидроксиды (основания и кислоты), соли, комплексные соединения, гидраты и пр.

Практически все химические элементы образуют **оксиды**. По химическим свойствам оксиды подразделяются на несолеобразующие, которые не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями (например CO, NO, N₂O), и солеобразующие. Среди солеобразующих оксидов различают основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды образуют металлы с низшими степенями окисления +1, +2, их гидроксидами являются основания. Хорошо растворимые в воде основания щелочных металлов называются щелочами. Основания щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) обладают меньшей растворимостью в воде, к щелочам приближается только гидроксид бария Ba(OH)₂. Основные оксиды реагируют с кислотными оксидами и кислотами, образуя соли:



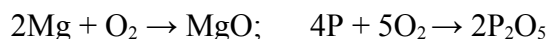
Кислотные оксиды образуют неметаллы (B, C, N, P, S, Cl и др.), а также металлы, расположенные в побочных подгруппах больших периодов, образующие соединения высших степеней окисления +5, +6, +7 (V, Cr, Mn и др.). Гидроксидами кислотных оксидов являются кислоты. Кислотные оксиды реагируют с основными оксидами и основаниями:



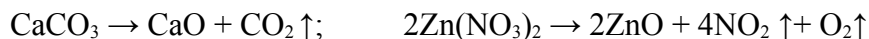
Амфотерные оксиды образуют металлы главных и побочных подгрупп средних степеней окисления +3, +4 (Al, Cr, Mn, Sn и др.), иногда +2 (Sn, Pb), их гидроксиды проявляют как основные, так и кислотные свойства. Амфотерные оксиды реагируют как с кислотами, так и с основаниями:



Оксиды можно получить реакцией соединения элемента с кислородом:



или реакцией разложения сложного вещества:

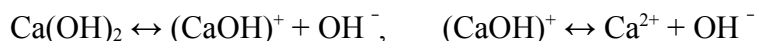


Гидроксиды – продукты соединения оксидов с водой, различают основные (основания), кислотные (кислоты) и амфотерные (амфолиты) гидроксиды.

Основания при диссоциации в растворе в качестве анионов образуют только гидроксид – ионы:

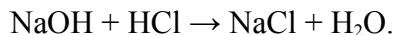


Кислотность основания определяется числом ионов OH^- . Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



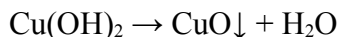
Водные растворы хорошо растворимых оснований (щелочей) изменяют окраску индикаторов: в щелочных растворах фиолетовый лакмус синее, бесцветный фенолфталеин становится малиновым, метиловый оранжевый – желтым.

Основания реагируют с кислотами, образуя соли и воду:

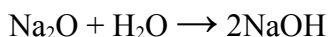


Если основание и кислота взяты в эквимольных отношениях, то среда становится нейтральной, а такая реакция называется *реакцией нейтрализации*.

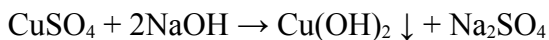
Многие нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются:



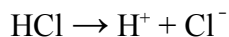
Щелочи получают растворением оксидов в воде:



Нерастворимые в воде основания обычно получают действием щелочей на растворимые соли металлов:

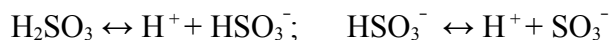


Кислоты согласно теории электролитической диссоциации в качестве катиона образуют только катионы водорода H^+ (точнее ионы гидроксония H_3O^+):



Различают кислоты *бескислородные* (HCl , HI , H_2S , HCN и др.) и *кислородсодержащие* (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_3PO_4 и др.).

Основность кислоты определяется числом катионов водорода, образующихся при диссоциации. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

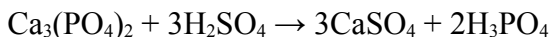


В растворах кислот лакмус становится красным, метиловый оранжевый – розовым, фенолфталеин остается бесцветным.

Кислоты получают растворением кислотных оксидов в воде:



или реакцией обмена соли с кислотой:



Амфолиты представляют собой гидроксиды, проявляющие в реакциях как основные, так и кислотные свойства. К ним относятся $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др. Амфотерные гидроксиды реагируют с основаниями как кислоты, с кислотами – как основания:



Соли при диссоциации образуют катионы металлов (или ион аммония NH_4^+) и анионы кислотных остатков:



Соли различают *средние*, *кислые* и *основные*. Существуют также *двойные* соли, образованные разными металлами и одним кислотным остатком - $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и *смешанные*, образованные одним металлом и разными кислотными остатками - CaClOCl .

Средние соли можно рассматривать как продукты полного замещения атомов водорода в кислоте атомами металла или гидроксогрупп основания кислотными остатками: NaCl , K_2SO_4 , AlPO_4 . Средние соли диссоциируют на катионы металла и анионы кислотных остатков:



Кислые соли (гидросоли) являются продуктами неполного замещения атомов водорода многоосновных кислот атомами металла: NaHSO_4 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, KHCO_3 .

Диссоциация кислой соли выражается уравнением:



Анион $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ дальнейшей диссоциации подвергается в незначительной степени.

Основные соли (гидроксосоли) являются продуктами неполного замещения гидроксогрупп многокислотного основания на кислотные остатки: AlOHSO_4 , MgOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$.

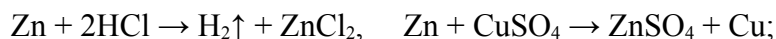
Диссоциация основной соли выражается уравнением:



Катион $(\text{AlOH})^{2+}$ дальнейшей диссоциации подвергается в незначительной степени.

Средние соли могут быть получены многими способами:

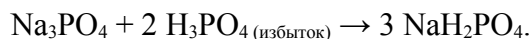
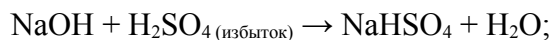
- соединением металла и неметалла: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$;
- соединением основного и кислотного оксидов: $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$;
- вытеснением активным металлом водорода или менее активного металла:



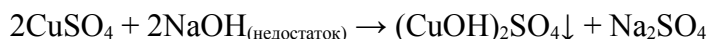
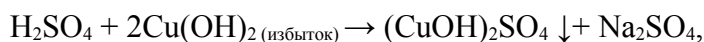
- реакцией нейтрализации: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O};$

- реакцией обмена: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$ и др.

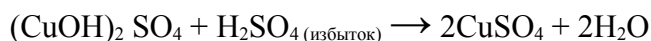
Кислые соли могут быть получены в кислой среде:



Основные соли могут быть получены в щелочной среде:



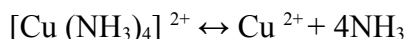
Кислые соли при избытке щелочи и основные соли при избытке кислоты переходят в средние соли:



Для многих металлов характерны *комплексные соединения*, которые диссоциируют в растворе как сильные электролиты, образуя устойчивые комплексные ионы:



Степень диссоциации комплексных ионов незначительна:



Комплексные соединения многих *d* – металлов окрашены, что позволяет их использовать в аналитической практике для обнаружения ионов металлов.

Практическая часть

Опыт 1. Получение оксидов и их свойства

а) Получение основного оксида и его растворение в воде. (*Опыт проводится коллективно над асбестовой сеткой*). Стружку сплава магния возьмите тигельными щипцами и внесите в пламя горелки. Магний горит ярким белым пламенем, образец сплава покрывается белым налетом тугоплавкого оксида магния. Осторожно опустите стружку с образовавшимся оксидом магния в пробирку с дистиллированной водой. Добавьте 2-3 капли индикатора фенолфталеина. Отметьте окраску раствора. Напишите уравнения реакций образования оксида и гидроксида магния.

б) Получение кислотного оксида и его растворение в воде. (*Опыт проводится коллективно*). Получите оксид углерода (IV) взаимодействием CaCO_3 с HCl , газоотводную трубку прибора опустите в заранее приготовленную пробирку с дистиллированной водой, в которую добавьте 2 -3 капли индикатора лакмуса. Отметьте изменение окраски и объясните причину. Напишите уравнения реакций взаимодействия карбоната кальция с

соляной кислотой и углекислого газа с водой.

в) Получение оксида меди и его растворение в соляной кислоте. Возьмите тигельными щипцами кусочек медной фольги или тонкой медной пластины и прокалите в пламени горелки до образования черного налета оксида меди CuO . Налейте в пробирку 2-3 мл *концентрированной* соляной кислоты и опустите в нее прокаленный кусочек меди. Обратите внимание на исчезновение черного налета. Отметьте появление окраски раствора, характерной для ионов меди $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Напишите уравнения реакций получения CuO и его взаимодействия с концентрированной соляной кислотой.

Опыт 2. Получение оснований и их свойства

а) Получение гидроксида никеля. Внесите в три ячейки капельного планшета по 2 капли раствора соли никеля. Добавьте в каждую ячейку по 1-2 капли раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет образовавшегося осадка гидроксида никеля. Проверьте растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в кислоте и избытке щелочи. Для этого добавьте в одну ячейку 2-3 капли NaOH , а в другую - 2-3 капли соляной или серной кислоты. По результатам опыта определите характер гидроксида никеля, напишите уравнения соответствующих реакций.

б) Получение гидроксида алюминия. Внесите в три ячейки капельного планшета по 2 капли раствора соли алюминия. Добавьте в каждую ячейку по 1-2 капли раствора NaOH . Обратите внимание на агрегатное состояние образовавшегося осадка гидроксида алюминия. Проверьте растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ в кислоте и избытке щелочи. По результатам опыта определите характер гидроксида алюминия, напишите уравнения соответствующих реакций.

Опыт 3. Получение и термическое разложение оснований. Поместите в пробирку 1-2 мл раствора сульфата меди (II) и добавьте равный объем раствора гидроксида натрия. Отметьте наблюдаемые явления. Осторожно нагрейте содержимое пробирки в пламени газовой горелки, избегая вскипания раствора (сначала прогрейте всю пробирку, а затем объем её, содержащий осадок). Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Получение кислот

а) Получение уксусной кислоты. В пробирку поместите небольшое количество кристаллического ацетата натрия CH_3COONa и по каплям прилейте соляной кислоты. Обратите внимание на появление запаха уксуса. Напишите уравнение реакции получения уксусной кислоты в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

б) Получение угольной кислоты. В пробирку поместите небольшой кусочек мела и прилейте немного соляной кислоты. Опишите происходящие явления. Напишите уравнения происходящих процессов в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 5. Получение и свойства солей

а) Получение средней соли. Внесите в ячейку капельного планшета 1-2 капли соли бария и добавьте 1 каплю раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

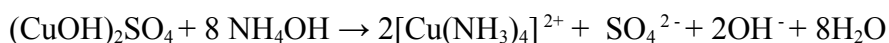
б) Получение основной соли. Внесите в ячейку капельного планшета 1-2 капли соли кобальта и добавьте 1 каплю раствора гидроксида натрия. Обратите внимание на голубой цвет основной соли кобальта. При добавлении избытка гидроксида натрия цвет осадка изменяется в результате образования гидроксида кобальта (II). При стоянии на воздухе гидроксид кобальта (II) темнеет в результате окисления и образования гидроксида кобальта (III). Напишите уравнения происходящих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

в) Получение кислой соли. В пробирку налейте 1-2 мл насыщенного раствора гидроксида кальция (известковое молоко) и пропустите через раствор углекислый газ, получаемый по реакции карбоната кальция с кислотой (см. опыт 1б), до образования мути. Продолжайте пропускать углекислый газ через раствор с осадком до полного его растворения и образования гидрокарбоната кальция. Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

г) Получение комплексной соли. В пробирку налейте 2 мл раствора сульфата меди и добавьте немного водного раствора аммиака NH_4OH . Отметьте окраску образовавшегося осадка гидроксосульфата меди:



Добавьте избыток раствора аммиака до полного растворения осадка, отметьте цвет раствора, характерный для образования комплексного иона тетрааммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Контрольные вопросы и задачи

1. Какими способами можно получить оксиды? Приведите несколько примеров реакций получения а) оксида кальция, б) диоксида серы, в) оксида меди (II).

2. Какие вещества называются кислотами? Приведите примеры бескислородных и кислородсодержащих кислот. Учítывая, что фосфорная кислота трехосновна, напишите уравнения её возможных реакций с гидроксидом натрия.

3. Чем определяется кислотность оснований? Сколько солей может образовать гидроксид алюминия при реакции с хлористоводородной кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Могут ли образовываться кислые или основные соли при реакциях приведенных ниже оснований с хлористоводородной и серной кислотами: NaOH , Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 ?
Ответ поясните уравнениями соответствующих реакций.

5. Через какой промежуточный продукт, легко разлагающийся при нагревании, можно получить оксид металла из его соли? Покажите на примерах: а) $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$; б) $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO}$; в) $\text{Al(CH}_3\text{COO)}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$.

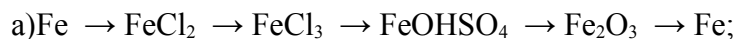
6. Возможно ли взаимодействие между оксидами: Li_2O и SO_3 ; Na_2O и BeO ; Al_2O_3 и K_2O ; BaO и MgO ; N_2O_5 и ZnO ?

7. С какими из перечисленных веществ взаимодействует соляная кислота: MgO ; AgNO_3 ; SO_3 ; CuSO_4 ; Ca(OH)_2 ; Cu ; Fe ; KOH ?

8. Какие свойства гидроксидов NaOH , Al(OH)_3 , Ni(OH)_2 могут быть использованы для их разделения из твердой смеси?

9. Найдите массовую долю гидроксида натрия, превратившегося в карбонат за счет поглощения углекислого газа из воздуха, если масса гидроксида возросла с 200 до 232,5 г. Определите объем поглощенного при этом CO_2 (условия нормальные).

10. При помощи каких реакций можно осуществить следующие переходы:



Работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ

Цель работы: усвоение понятий - эквивалент, молярная масса эквивалента, способов расчета молярных масс эквивалентов простых и сложных веществ; экспериментальное определение эквивалента неизвестного металла объемным методом.

Теоретическая часть

Эквивалент Э - это реальная или условная частица вещества ΦE , эквивалентная в кислотно-основной реакции одному иону водорода или в окислительно-восстановительной реакции - одному электрону.

ΦE - формульная единица вещества, под которой понимается какое-либо вещество, например, NaOH , HCl , H_2 и т.п.

Фактор эквивалентности f – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества ΦE эквивалентна в данной кислотно-основной реакции одному иону водорода или в окислительно-восстановительной реакции одному электрону: $f = 1/Z$, где Z – число эквивалентности или эквивалентное число, численно равное абсолютному

значению степени окисления иона или числу электронов, переданному восстановителем окислителю или окислителем - восстановителю.

Немецкие химики Венцель и Рихтер установили (1793г.), что *вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах*.

Согласно закону эквивалентов: *массы реагирующих веществ относятся между собой как молярные массы их эквивалентов*:

$$m(A) : m(B) : m(D) \dots = M_{\text{экв}}(A) : M_{\text{экв}}(B) : M_{\text{экв}}(D) \dots$$

Молярная масса эквивалента представляет собой массу одного моля эквивалента вещества, которая в Z раз меньше соответствующей молярной массы формульной единицы вещества, участвующего в реакции:

$$M_{\text{экв}}(\Phi E) = \frac{M(\Phi E)}{Z} = f M(\Phi E)$$

Например, для реакции нейтрализации $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

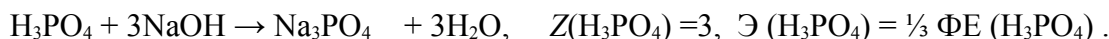
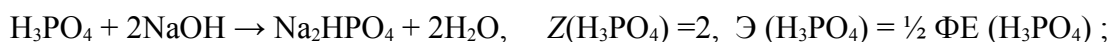
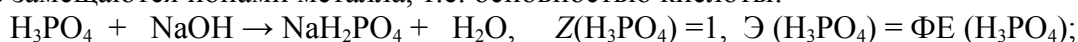
	H_2SO_4	NaOH	Na_2SO_4	H_2O
Формульное количество, моль	1	2	1	2
Эквивалентное количество, моль	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1
Число эквивалентности Z	2	1	2	1
Фактор эквивалентности f	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1
Молярная масса эквивалента, г/моль	$98/2=49$	40	$142/2=71$	18

Эквивалент вещества не является постоянной величиной, он рассчитывается для реакции, в которой участвует вещество.

Примеры расчета эквивалентов веществ

1. Вычисление числа эквивалентности веществ, участвующих в реакциях обмена

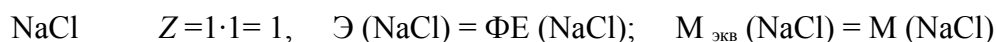
а) для *кислоты* число эквивалентности определяется количеством ионов водорода, которые замещаются ионами металла, т.е. основностью кислоты:



б) для *основания* число эквивалентности определяется количеством гидроксид-ионов, которые замещаются анионами кислоты, т.е. кислотностью основания:

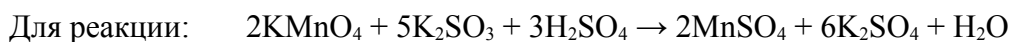


в) для *соли* число эквивалентности определяется произведением степени окисления катиона (или аниона по модулю) n на количество катионов (или анионов) m : $Z = n \cdot m$

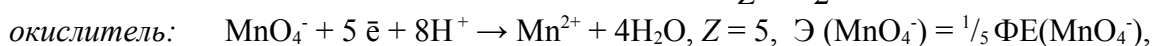


$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \quad Z=3 \cdot 2=6, \quad \mathcal{E}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 1/6 \Phi \mathcal{E} [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]; \quad M_{\text{экв}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 1/6 M[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$$

2. Число эквивалентности окислителя и восстановителя в окислительно-восстановительной реакции определяется количеством принятых или отданных электронов.



$$M_{\text{экв}}(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{M}{Z} = \frac{80}{2} = 40 \text{ г/моль}$$



$$M_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{M}{Z} = \frac{119}{5} = 23,8 \text{ г/моль}$$

Экспериментально эквивалент простого вещества может быть определен по количеству присоединяемого кислорода или замещаемого водорода, или другого элемента, эквивалент которого известен. Эквивалент можно определить электрохимическим путем на основании закона Фарадея, согласно которому при прохождении 96484 Кл электричества через раствор или расплав электролита на электродах превращается один эквивалент вещества.

В данной работе использован способ определения эквивалента активного металла, основанный на измерении объема водорода при реакции вытеснения его из раствора



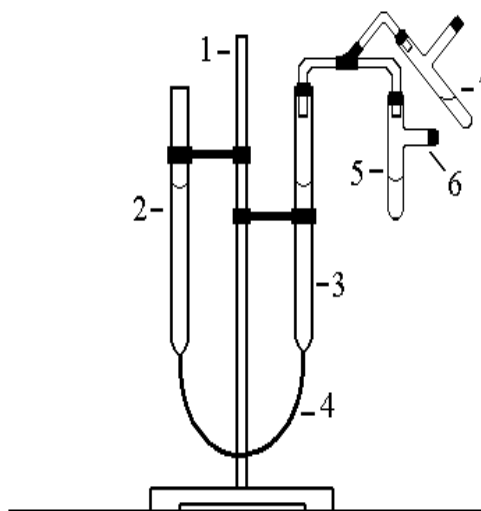
Согласно закону эквивалентов, *один эквивалент металла вытесняет один эквивалент водорода, имеющий молярную массу эквивалента 1 г/моль.*

Используя закон Авогадро, можно определить объем, который занимает один эквивалент водорода при определенных физических условиях. При *нормальных физических условиях* ($p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ или $p=760 \text{ мм рт. ст.}$, $T = 273 \text{ К}$) 1 моль водорода, имеющий массу 2 г/моль, занимает объем $V = 22,4 \text{ л}$, тогда 1 эквивалент водорода, имеющий массу 1 г/моль, должен занимать объем $V_{\text{экв}} = 11,2 \text{ л}$. Таким способом можно рассчитать объем, занимаемый одним эквивалентом любого газа при нормальных условиях.

Практическая часть

Определение молярной массы эквивалента металла выполняется в эвдиометре, изображенном на рис. 1. Прибор состоит из штатива 1, на котором закреплены бюретки 2 и 3, соединенные шлангом. Бюретки градуированы, нулевая отметка шкалы находится в верхней части бюретки. К бюретке 3 присоединена пробирка 5 с отводной трубкой 6. Бюретки заполнены водой, пробирка 5 – концентрированной соляной кислотой. В

отводную трубку пробирки 5 помещают образец металла с известной массой. Прибор проверяют на герметичность, медленно поднимая и опуская бюретку 2, затем уравнивают положение воды в обеих бюретках и записывают положение уровня h_1 в бюретке 3 по нижней границе мениска.



Эвдиометр

Далее осторожно сбрасывают металл в кислоту, переводя пробирку 5 из положения 6 в положение 7. По мере выделения водорода бюретку 2 опускают таким образом, чтобы в обеих бюретках уровень воды был примерно одинаков. По окончании процесса растворения металла в кислоте точно выравнивают уровни воды в обеих бюретках и записывают новое положение уровня h_2 в бюретке 3.

Объем выделившегося водорода V в реакции равен разности уровней $V = h_2 - h_1$, т.к. бюретки имеют поперечное сечение, равное 1 см^2 , имеет размерность см^3 (мл) и относится к *атмосферным условиям* (p, T) проведения опыта.

Согласно закону эквивалентов эквивалент металла $\mathcal{E}_{\text{мет}}$, имеющий молярную массу $M_{\text{экв}}$, вытесняет эквивалент водорода \mathcal{E}_{H_2} , который при нормальных условиях занимает объем $V_{\text{экв}} = 11200 \text{ см}^3$ (н.у.), а используемая в опыте масса металла m вытесняет объем водорода V_0 , отнесенный к нормальным условиям (1):

$$\frac{M_{\text{экв}}}{m} = \frac{V_{\text{экв}}}{V_0} \quad (1)$$

Объем водорода, измеренный при атмосферных условиях (p, T), пересчитывается на нормальные условия по уравнению Клапейрона (2):

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} \quad (2),$$

где p_0, V_0, T_0 относятся к нормальным условиям, а p, V, T - к условиям проведения опыта. Давление p газов в бюретке 3 в соответствии с законом Дальтона будет равно сумме парциальных давлений воздуха $p_{\text{возд}}$, водорода $p_{\text{н}}$ и насыщенного водяного пара $p_{\text{пар}}$:

$$p = p_{\text{возд}} + p_{\text{н}} + p_{\text{пар}} \quad (3).$$

Давлением водорода ввиду малости его объема можно пренебречь.

При одинаковом положении уровней воды в обеих бюретках давление в бюретке 3 будет меньше атмосферного на величину давления насыщенного водяного пара, которое зависит только от температуры (табл. 1):

$$p = p_{\text{атм}} - p_{\text{пар}} \quad (4)$$

Решая уравнение (2) относительно V_0 и подставляя его в уравнение (1), получаем уравнение для расчета молярной массы эквивалента металла $M_{\text{экв}}$ (5):

$$M_{\text{экв}} = \frac{m \cdot V_{\text{экв}}}{V_0} = \frac{m \cdot V_{\text{экв}} \cdot p_0 \cdot T}{p \cdot V \cdot T_0} \quad (5)$$

Преобразуем уравнение (5), подставив известные численные данные:

$$M_{\text{экв}} = \frac{m \cdot 11200 \cdot p_0 \cdot (273 + t)}{(p_{\text{атм}} - p_{\text{пар}}) \cdot V \cdot 273} = \frac{m}{V} K \quad (6),$$

$$\text{где} \quad K = \frac{11200 \cdot (273 + t) \cdot p_0}{273 \cdot (p_{\text{атм}} - p_{\text{пар}})} \quad (7)$$

Коэффициент K зависит только от условий опыта (p, T) и размерности давления. Так как этот коэффициент не зависит от массы металла, то его можно рассчитать заранее и использовать при повторных измерениях.

Таблица 1

Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	Давление		$t^0, ^\circ\text{C}$	Давление	
	Па	мм рт.ст.		Па	мм рт.ст.
15	1705,1	12,79	23	2809,0	21,07
16	1817,1	13,63	24	2983,7	22,38
17	1947,1	14,53	25	3167,2	23,76
18	2063,8	15,48	26	3361,0	25,21
19	2197,1	16,48	27	3564,9	26,74
20	2337,8	17,53	28	3779,6	28,35
21	2486,4	18,65	29	4004,9	30,04
22	2643,7	19,83	30	4242,2	31,82

Рассчитав молярную массу эквивалента металла по уравнению (6), можно подобрать значение молярной массы металла по уравнению (8):

$$M_{\text{теор}} = M_{\text{экв}} \cdot Z \quad (8),$$

задавая, например, три значения Z , равные 1, 2 и 3.

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева выбирается металл, проявляющий соответствующую валентность Z , для которого расхождение расчетной величины молярной массы с табличной не превышает 1–2 г/моль.

Затем рассчитывается относительная погрешность опыта по уравнению:

$$\Delta M = \left| \frac{M_{\text{экв.теор}} - M_{\text{экв.экспер}}}{M_{\text{экв.теор}}} \right| \cdot 100 \% \quad (9),$$

где $M_{\text{экв, эксп}}$ – молярная масса эквивалента металла, рассчитанная из опытных данных по уравнению (6), $M_{\text{экв, теор}}$ – теоретическая молярная масса эквивалента металла, рассчитанная по уравнению (8).

Полученные результаты вносятся в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные

№ опыта	m , г	$h_{\text{н}}$, мл	$h_{\text{к}}$, мл	$V = h_{\text{к}} - h_{\text{н}}$, мл	$p_{\text{атм}}$, мм.рт.ст.	$p_{\text{пар}}$, мм.рт.ст.
1						
2						
$p = p_{\text{атм}} - p_{\text{пар}}$, мм.рт.ст.		T , К		$M_{\text{экв, эксп}}$, г/моль	$M_{\text{экв, теор}}$, г/моль	ΔM , %

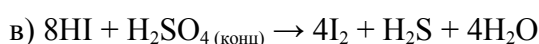
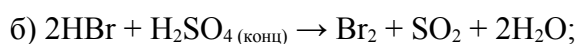
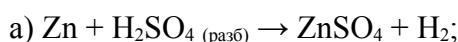
1. Укажите, в каких соединениях молярная масса эквивалента составляет половину его молярной массы: CO_2 , Ca(OH)_2 , Na_2HPO_4 , KHS , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4

2. Вычислите молярную массу эквивалента следующих восстановителей: хлорида олова (II), окисляющегося до хлорида олова (IV); элементарного фосфора, окисляющегося до H_3PO_4 ; пероксида водорода, окисляющегося до молекулярного кислорода.

3. При взаимодействии ортофосфорной кислоты H_3PO_4 с гидроксидом калия образовалась кислая соль – дигидрофосфат калия. Напишите уравнение реакции, определите число эквивалентности и молярную массу эквивалента щелочи, кислоты и соли в данной реакции.

4. Определите число эквивалентности и молярную массу эквивалента перхлората калия KClO_4 , если он восстанавливается: а) до диоксида хлора; б) до свободного хлора; в) до хлорид-иона.

5. Вычислите молярную массу эквивалента серной кислоты в следующих реакциях:



6. В результате реакции взаимодействия гидроксида цинка с соляной кислотой образуется: а) хлорид цинка; б) гидроксохлорид цинка. Определите молярную массу эквивалента $Zn(OH)_2$ и соляной кислоты в реакциях.
7. При сгорании серы в кислороде образовалось 12,8 г SO_2 . Какой объем кислорода израсходован (условия нормальные)?
8. Определите молярную массу эквивалента металла, если 47,97 мг его вытеснили при взаимодействии с соляной кислотой 50,0 мл водорода, собранного под водой при температуре $25^{\circ}C$ и атмосферном давлении 101,3 кПа. Давление насыщенного водяного пара при этой температуре составляет 3167 Па. Назовите металл, если валентность его равна двум.
9. В промышленности многие металлы получают путем действия водорода на их соединения. Вычислите массу моля эквивалента металла и его оксида, если при восстановлении оксида металла массой 1,2 г водородом образовалась вода массой 0,27 г. Назовите этот металл, если его валентность равна двум.
10. Перманганат калия восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} , в нейтральной и слабощелочной среде – до MnO_2 , в щелочной – до MnO_4^{2-} . Каковы число эквивалентности и молярная масса эквивалента $KMnO_4$ в каждом случае?

Работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Цель работы: приготовление раствора и определение его точной концентрации методом кислотно-основного титрования.

Теоретическая часть

Раствором называется гомогенная часть системы, содержащая два и более компонентов. Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. *Растворителем* принято считать компонент, агрегатное состояние которого соответствует агрегатному состоянию раствора, все остальные компоненты называют *растворенными веществами*. Наибольшее практическое значение имеют водные растворы, в которых растворителем является вода.

Состав раствора, т.е. содержание растворенного вещества и растворителя, может измеряться в единицах массы, объема или в молях. Различают массовые, объемные и безразмерные концентрации.

Массовые концентрации относятся к массе раствора или растворителя, они не изменяются при нагревании раствора:

1. *Массовая доля* компонента ω_i - отношение массы i -го компонента m_i к массе раствора Σm_i , которую можно представить в виде произведения объема раствора V на его плотность ρ , безразмерная величина, принимающая значения от 0 до 1 или от 0 до 100%:

$$\omega_i = m_i / \Sigma m_i = m_i / (V \cdot \rho), \quad (1)$$

2. *Моляльная концентрация (моляльность)* C_m определяется количеством молей растворенного вещества n , приходящихся на 1 кг растворителя, имеет размерность моль/кг:

$$C_m = n / m_s = \frac{m}{M \cdot m_s}, \quad (2)$$

где m – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль); m_s – масса растворителя (кг).

Объемные концентрации относятся к объему раствора, они изменяются при нагревании раствора:

3. *Молярная концентрация (молярность)* C определяется количеством молей растворенного вещества n в 1 л раствора, имеет размерность моль/л, часто обозначается M , например 0,5M HCl означает, что в 1 л раствора содержится 0,5 моль HCl:

$$C = n / V = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (3)$$

где V – объем раствора (л); m – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль).

4. *Молярная концентрация эквивалента (нормальность)* $C_{\text{экв}}$ определяется количеством моль эквивалента растворенного вещества $n_{\text{экв}}$ в 1 л раствора, имеет размерность моль/л, часто обозначается n , например 0,05н HCl означает, что в 1 л раствора содержится 0,05 моль эквивалента HCl:

$$C_{\text{экв}} = \frac{n_{\text{экв}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{экв}} \cdot V} = \frac{m \cdot Z}{M \cdot V} \quad (4)$$

где $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества (г/моль); z – число эквивалентности растворенного вещества; V – объем раствора (л); m – масса растворенного вещества (г); M – молярная масса растворенного вещества (г/моль).

5. *Массовая концентрация* $C_{\text{масс}}$ определяется массой растворенного вещества m , содержащегося в 1 л раствора, имеет размерность г/л:

$$C_{\text{масс}} = m / V, \quad (5)$$

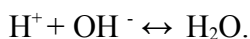
где V – объем раствора (л).

6. Молярная (или мольная) доля X_i компонента определяется отношением количества молей i -го компонента n_i к сумме молей $\sum n_i$ всех компонентов, образующих раствор, безразмерная величина:

$$X_i = n_i / \sum n_i . \quad (6)$$

Количественный состав раствора может быть установлен различными методами, одним из которых является титриметрический, основанный на измерении объема раствора реагента точно известной концентрации, взаимодействующего с определяемым веществом. Раствор точно известной концентрации называют *стандартным раствором*, или *титрантом*.

При определении концентраций кислот и оснований используют *метод кислотно-основного титрования*, в основе которого лежит *реакция нейтрализации*:



При прямом титровании к раствору анализируемого вещества неизвестной концентрации (*пробе*) добавляют небольшими порциями раствор *титранта* до достижения *точки эквивалентности*, которая свидетельствует о прекращении реакции, например по изменению окраски индикатора.

При нейтрализации сильного основания сильной кислотой, например по реакции $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, образующаяся соль NaCl не подвергается гидролизу, и в точке эквивалентности раствор имеет нейтральную реакцию $\text{pH} = 7$. Момент наступления точки эквивалентности можно определить, фиксируя изменение окраски индикатора.

Индикаторы изменяют окраску при изменении концентрации ионов H^+ или OH^- в растворе не скачкообразно, а в некотором интервале значений pH , составляющем примерно две единицы. Индикаторы кроме интервала перехода окраски характеризуются *показателем титрования* pT , определяющим значение pH , при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски. В табл.1 приведены наиболее распространенные индикаторы, используемые в кислотно-основном титровании.

Таблица 1

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Окраска в кислой среде	Окраска в щелочной среде	Область перехода pH	pT
Фенолфталеин	Бесцветная	Красная	8,0-10,0	9,0
Лакмус	Красная	Синяя	5,0-8,0	7,0
Метилоранж	Розовая	Желтая	3,1-4,4	4,0

Относительная *систематическая погрешность* кислотно – основного титрования зависит от выбора индикатора и для сильных кислот и оснований может быть рассчитана

по уравнению:

$$\eta = \left| \frac{[OH^-] - [H^+]}{C} \right| \cdot 100\% \quad (7)$$

где $[OH^-]$, $[H^+]$, C – молярные концентрации ионов OH^- , H^+ и титруемого раствора основания или кислоты.

Например, при титровании раствора $NaOH$ 0,01 н раствором HCl в присутствии фенолфталеина, для которого $pT = 9$, относительная систематическая погрешность

титрования составит:

$$\eta = \left| \frac{10^{-5} - 10^{-9}}{0,01} \right| \cong \left| \frac{10^{-5}}{10^{-2}} \right| = 10^{-3} \cdot 100\% = 0,1\%$$

Расчет концентрации исследуемого раствора при титровании в соответствии с законом эквивалентов проводят по уравнению (8):

$$C_{\text{экв 1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв 2}} \cdot V_2, \quad (8)$$

где $C_{\text{экв 1}}$ и $C_{\text{экв 2}}$ – молярные концентрации эквивалента пробы (1) и титранта (2) соответственно, моль /л; V_1 – отмеренный объем пробы, л; V_2 – объем титранта, израсходованный на титрование, л.

Практическая часть

Работа заключается в приготовлении студентом раствора сильной кислоты (серной или соляной) заданной концентрации и объема, используя стандартный раствор кислоты, и определении точной концентрации приготовленного раствора методом кислотно – основного титрования стандартным раствором щелочи (едкого натра $NaOH$ или едкого кали KOH) с определенным индикатором.

Порядок проведения работы

1. Преподаватель задает объем и концентрацию раствора, который нужно приготовить, например, необходимо приготовить 50 мл 0,04 н раствора кислоты, используя 0,1 н стандартный раствор соляной кислоты.

Сначала нужно рассчитать объем стандартного раствора соляной кислоты V_2 , необходимого для приготовления заданного раствора, по уравнению (8):

$$V_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2} = \frac{0,04 \cdot 50}{0,1} = 20 \text{ мл}$$

2. С помощью мерной бюретки отмерить расчетный объем стандартного раствора кислоты и перелить его в колбу на 100 или 50 мл, долить дистиллированной воды до метки, тщательно перемешать раствор.

3. Добавить 2-3 капли заданного индикатора, отметить окраску раствора.
4. Под бюретку на белый лист бумаги поставить колбу с исследуемым раствором таким образом, чтобы носик бюретки входил внутрь бюретки, а кран был немного выше горла колбы.
5. Записать начальное положение уровня титранта h_n (0,1н раствора NaOH или KOH) в бюретке по нижней границе мениска.
6. Титровать раствор кислоты при непрерывном перемешивании, добавляя небольшими порциями раствор щелочи.
7. Конец титрования определить по изменению окраски индикатора, не исчезающей в течение 30 с.
8. Записать конечное положение уровня титранта в бюретке h_k .
9. Добавить еще одну каплю раствора щелочи. Если окраска раствора не изменилась, а стала более интенсивной, значит, конечная точка титрования определена правильно.
10. Повторить действия п.п.2-9, приготовив новую порцию исходного раствора кислоты.

Обработка результатов

1. По разности конечного h_k и начального h_n положений уровня в бюретке рассчитать объем титранта $V_{щ}$, израсходованного на титрование в обоих пробах и определить среднее значение.
2. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента приготовленного раствора кислоты $C_{эkv, к}$ по уравнению (8), используя среднее значение объема титранта.
3. Сравнить заданное значение концентрации раствора кислоты $C_{эkv, к, зад}$ и определенное методом титрования $C_{эkv, эксперим}$ и рассчитать относительную погрешность эксперимента по формуле:

$$\Delta C = \left| \frac{C_{эkv, зад} - C_{эkv, эксперим}}{C_{эkv, зад}} \right| \cdot 100 \% \quad (9)$$
4. Рассчитать относительную систематическую погрешность кислотно – основного титрования по уравнению (7).
5. Написать уравнение титриметрической реакции в молекулярной и ионно – молекулярной формах
5. Исходные данные, результаты измерений и расчетов записать в табл 2.

Экспериментальные данные

Опыт	$C_{\text{экв, к, зад,}}$ моль экв/л	h_n	h_k	$V_{\text{щ, мл}}$	$V_{\text{щ, ср,}}$ мл	$C_{\text{экв, exper,}}$ мл	$\Delta C, \%$	$\eta, \%$
1								
2								

Примеры решения задач.

Пример 1. В 180 мл воды растворили 20 г пентагидрата сульфата меди (II). Определите массовую и молярную доли соли в полученном растворе.

Решение. Для определения массовой доли соли в соответствии с уравнением (1) необходимо найти массу вещества и массу раствора. Масса раствора равна сумме масс растворяемого кристаллогидрата и растворителя воды. Т.к. плотность воды равна 1 г/мл, то масса воды будет равна $m_v = V \cdot \rho = 180 \text{ г}$, а масса раствора – 200 г.

Для определения массы растворенного вещества надо определить, сколько безводного сульфата меди (II) (молярная масса $M=160 \text{ г/моль}$) содержится в 20 г

кристаллогидрата (молярная масса $M=250 \text{ г/моль}$): $m(\text{CuSO}_4) = \frac{20 \cdot 160}{250} = 12,8 \text{ г}$.

Массовая доля CuSO_4 составит $\omega_i = \frac{12,8}{200} \cdot 100\% = 6,4 \%$.

Для расчета молярной доли в соответствии с уравнением (6) нужно определить количество молей соли CuSO_4 и воды. Масса воды будет равна сумме исходной массы воды (180 г) и той, которую дал кристаллогидрат при растворении ($20 - 12,8 = 7,2 \text{ г}$), итого $m(\text{H}_2\text{O}) = 187,2 \text{ г}$.

Молярная доля CuSO_4 будет равна:

$$X_i = n_i / \sum n_i = \frac{n(\text{CuSO}_4)}{n(\text{CuSO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{12,8}{160}}{\frac{12,8}{160} + \frac{187,2}{18}} = 0,0076$$

Пример 2. Для раствора азотной кислоты с массовой долей 0,3 и плотностью 1,2 г/л рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, массовую и молярную концентрации.

Решение.

Определим количество молей азотной кислоты в 1 л раствора:

$$n(\text{HNO}_3) = \frac{V \rho \omega}{M} = \frac{1000 \cdot 1,2 \cdot 0,3}{63} = 5,71 \text{ моль}$$

Т.к. азотная кислота одноосновная кислота, то молярная масса эквивалента равна ее молярной массе, поэтому молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента одинаковы: $C = 5,71$ моль/л и $C_{\text{экв}} = 5,71$ моль /л.

Массовая концентрация представляет собой массу растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора (5):

$$C_{\text{мас}} = \frac{m}{V} = \frac{n(HNO_3) \cdot M(HNO_3)}{V} = \frac{5,71 \cdot 63}{1} = 359,73 \text{ г/л}$$

Моляльная концентрация определяется количеством молей

растворенного вещества, отнесенным к 1 кг растворителя (2): $C_m = n / m_s = \frac{m}{Mm_s}$,

массу растворителя находим как разность между массой 1 л раствора и массой растворенного вещества $m_s = 1200 - 359,73 = 840,27$ г.

$$\text{Откуда } C_m = 5,71 / 0,840 = 6,8 \text{ моль/кг}$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Почему газообразные водород и хлор плохо растворяются в воде, а хлороводород - хорошо?
2. Приведите примеры жидкостей, практически не растворяющихся друг в друге, и жидкостей, обладающих неограниченной растворимостью.
3. На каком свойстве индикаторов основано их применение?
4. В воде растворили 2,61 г нитрата бария, объем раствора довели до 500 мл. Определите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента вещества в растворе.
5. Какая должна быть массовая доля хлороводорода в растворе соляной кислоты, чтобы в ней на 10 моль воды приходился 1 моль хлороводорода?
6. Рассчитайте молярные доли спирта и воды в растворе этилового спирта с массовой долей 96%.
7. Сколько каждого вещества нужно взять для приготовления: а) 1 л 0,5 М раствора хлорида алюминия; б) 1 л 0,5 н раствора хлорида алюминия?
8. Какой объем воды нужно прибавить к 500 мл азотной кислоты с массовой долей 40% и плотностью 1,25 г/мл для получения раствора с массовой долей 10%? Какова молярная концентрация полученного раствора?
9. Для раствора серной кислоты с массовой долей 0,12 и плотностью 1,08 г/л рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, массовую и моляльную концентрации.

10. Какой объем 0,1М гидроксида натрия потребуется для полного осаждения гидроксида железа (III) из 30 мл 1,2М раствора хлорида железа (III)?

Работа № 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы: изучение окислительных и восстановительных свойств веществ и методов нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Теоретическая часть

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются реакции, в которых от восстановителя к окислителю частично или полностью переходят электроны. Это соответствует изменению степеней окисления элементов, участвующих в реакциях веществ.

Степень окисления - условный заряд атома в молекуле, которая предположительно состоит из ионов. Степень окисления иона рассчитывается, исходя из условия, что молекула электронейтральна, иону кислорода приписывается степень окисления (-2), иону водорода – (+1).

Пример: Определить степень окисления марганца в перманганате калия KMnO_4 .

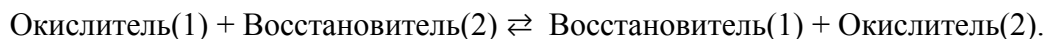
$$\sum q_i = q(\text{K}) + q(\text{Mn}) + 4q(\text{O}) = 0$$

$$q(\text{Mn}) = -q(\text{K}) - 4q(\text{O}) = -(+1) - 4(-2) = +7$$

Окислением называется процесс отдачи электрона; вещества, отдающие электроны, являются **восстановителями**, их положительная степень окисления возрастает.

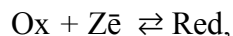
Восстановлением называется процесс принятия электронов; вещества, принимающие электроны, являются **окислителями**, их положительная степень окисления понижается.

Процессы окисления и восстановления являются **сопряженными** (одновременно протекающими):



В ходе ОВР окислитель(1) превращается в сопряженный восстановитель(1), а восстановитель(2) - в сопряженный окислитель(2).

Отдельный процесс восстановления или окисления можно записать в виде:



где Ox – окисленная форма вещества, Red – восстановленная форма вещества, $Z\bar{e}$ – количество электронов, участвующих в процессе.

Типичными окислителями являются галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), кислород, озон, ионы металлов с большими положительными степенями окисления (Au^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{3+} и др.), комплексные ионы, в которых центральный атом имеет большую положительную степень окисления (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_4^-), азотная кислота HNO_3 , концентрированная H_2SO_4 и др.

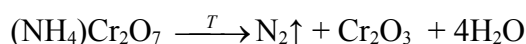
Типичными восстановителями являются все металлы, многие неметаллы в свободном состоянии (H_2 , B , Si и др.), вещества, содержащие ионы с отрицательной степенью окисления (HI , H_2S , NH_3 и др.).

Некоторые вещества, содержащие ионы в промежуточной степени окисления (H_2SO_3 , HNO_2 , $SnCl_2$ и др.), в зависимости от условий проведения реакции могут быть *и окислителями, и восстановителями*.

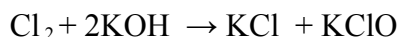
Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций:

1. *межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции* - окислитель и восстановитель являются разными веществами: $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

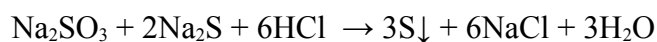
2. *внутримолекулярные ОВР* - окислителем и восстановителем являются разные элементы, входящие в состав одно и того же вещества:



3. *реакции диспропорционирования* (дисмутации или самоокисления – самовосстановления) - окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, степень окисления которого в ходе реакции понижается и повышается :



4. *реакции контрпропорционирования* (репропорционирования или конмутации) - окислителем и восстановителем является один и тот же элемент с разными степенями окисления, в ходе реакции образуется соединение этого же элемента с промежуточной степенью окисления:



Коэффициенты в уравнениях ОВР могут быть найдены различными методами. Наиболее часто используются методы электронного и электронно-ионного балансов (или метод полуреакций). Известны также и другие методы.

Метод электронного баланса применим для расчета коэффициентов в ОВР, протекающих между газами, твердыми веществами, в расплавах, в растворах неэлектролитов, а также в случаях, когда одновременно в одном и том же окисляемом веществе содержатся два и более окислителя или восстановителя.

Пример 1. Подобрать коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме:

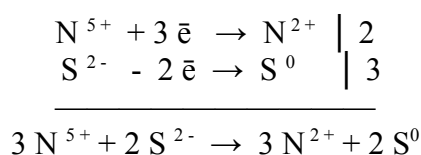


Определяем элементы, которые в процессе реакции меняют степень окисления - азот и сера. Азот, изменяя степень окисления от +5 до +2, восстанавливается и является окислителем для серы, которая изменяет степень окисления от -2 до 0 и окисляется, проявляя восстановительные свойства.

Составляем электронные уравнения, отражающие изменение степеней окисления

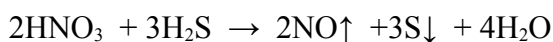
элементов. Для каждого из уравнений справа (за чертой) ставим дополнительные

множители, т.е. коэффициенты, уравнивающие число принятых и отданных электронов:



Найденные коэффициенты переносим в уравнение реакции.

Коэффициент для воды находим по числу атомов водорода и кислорода в левой части уравнения:

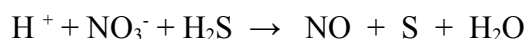


Электронные схемы, используемые в методе электронного баланса, не дают представлений о реально существующих частицах в растворах. Применительно к данной реакции реально существующими частицами в растворе являются ионы H^+ (точнее H_3O^+) и NO_3^- , молекулы слабых электролитов H_2S и H_2O , твердая сера, выпадающая в осадок, газообразный NO .

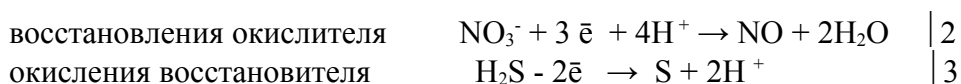
Метод электронно-ионного баланса, или метод полуреакций учитывает существование в водных растворах реальных частиц. Сильные электролиты записываются в виде ионов, слабые электролиты или нерастворимые вещества – в молекулярной форме. Для уравнивания числа атомов водорода и кислорода в полуреакции в зависимости от характера среды включают пары: для кислотной среды - H^+ и H_2O , для щелочной среды – OH^- и H_2O , для нейтральной среды – молекулы H_2O .

Метод полуреакций применим только к ОВР в растворах.

Пример 2. Запишем схему реакции из примера 1 в ионно-молекулярном виде:



Составляем электронно - ионные уравнения полуреакций:



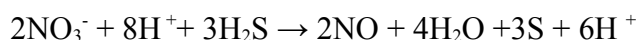
При составлении уравнения полуреакции нужно учитывать соблюдение не только закона сохранения массы (количество одинаковых атомов слева и справа должно быть равным), но и соблюдение закона сохранения заряда, что подтверждает правильность составления полуреакции, а также позволяет не определять степени окисления элементов, т.к. число принимаемых или отдаваемых электронов легко определяется из:



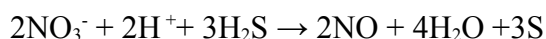
$$q(\text{NO}_3^-) + 4q(\text{H}^+) + x = q(\text{NO}) + 2q(\text{H}_2\text{O})$$

$$[(-1) + 4 + x] = 0, \quad x = +3 \bar{e}$$

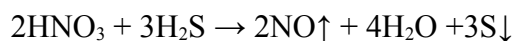
Суммируем уравнения полуреакций с учетом коэффициентов:



Сокращаем избыточные ионы водорода:



Записываем уравнение в молекулярном виде:



Практическая часть

Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах. В три ячейки капельного планшета внесите по три капли раствора перманганата калия KMnO_4 .

а) В первую ячейку добавьте 1 каплю раствора H_2SO_4 и по каплям раствор сульфита натрия Na_2SO_3 до обесцвечивания. Напишите уравнение реакции и подберите коэффициенты методом электронно - ионных полуреакций, учитывая, что в кислотной среде перманганат-ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} , а сульфит-ион SO_3^{2-} окисляется в сульфат-ион SO_4^{2-} .

б) Во вторую ячейку добавьте 1 каплю воды и 2-3 капли раствора Na_2SO_3 до исчезновения фиолетовой окраски и появления бурого осадка. Напишите уравнение реакции и подберите коэффициенты методом электронно - ионных полуреакций, учитывая, что в нейтральной среде MnO_4^- восстанавливается до Mn(IV) , выпадающего в осадок в виде оксида-гидроксида марганца (IV) MnO(OH)_2 , который при стоянии переходит в коричневый диоксид марганца MnO_2 , а SO_3^{2-} окисляется в сульфат - ион SO_4^{2-} .

в) В третью ячейку прибавьте 1 каплю раствора NaOH и 1-2 капли раствора Na_2SO_3 до появления зеленой окраски раствора. Напишите уравнение реакции и подберите коэффициенты методом электронно - ионных полуреакций, учитывая, что в щелочной среде MnO_4^- восстанавливается до Mn(VI) , существующего в растворе в виде манганат - иона марганца (VI) MnO_4^{2-} , SO_3^{2-} окисляется в сульфат - ион SO_4^{2-} . Зеленая окраска

раствора, обусловленная образованием иона MnO_4^{2-} , постепенно переходит в бурую в результате образования более устойчивого соединения $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

В выводе укажите, в какой среде перманганат калия является наиболее сильным окислителем.

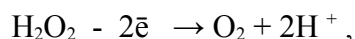
Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия. В ячейку капельного планшета внесите 2-3 капли раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавьте 1 каплю раствора H_2SO_4 и добавляйте по каплям раствор хлорида олова SnCl_2 до изменения окраски раствора. Напишите уравнение реакции и подберите коэффициенты методом электронно - ионных полуреакций, учитывая, что ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливается до Cr^{3+} , а ион Sn^{2+} окисляется до Sn^{4+} .

Опыт 3. Окислительные свойства галогенов. В две пробирки налейте соответственно по 1 мл растворов иодида калия KI и бромид калия KBr . В каждую пробирку добавьте по 2 мл хлорной воды (раствор газообразного хлора в воде). Отметьте изменение цвета растворов. Напишите уравнения реакций. Сравните окислительную активность галогенов Cl_2 , Br_2 , I_2 .

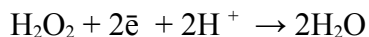
Опыт 4. Окислительные и восстановительные свойства пероксида водорода.

а) В ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора иодида KI , подкислите одной каплей H_2SO_4 и добавьте по каплям раствор H_2O_2 . Образование свободного иода докажите при помощи крахмала.

б) В ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора перманганата калия KMnO_4 , подкислите одной каплей H_2SO_4 и добавьте по каплям раствор H_2O_2 до обесцвечивания. Пероксид водорода, в котором кислород условно проявляет степень окисления (-1), в реакциях с сильными окислителями проявляет восстановительные свойства



а в реакциях с сильными восстановителями - окислительные свойства:



Напишите уравнения реакций и подберите коэффициенты методом электронно - ионных полуреакций.

Опыт 5. Реакция контрпропорционирования йода. В пробирку налейте 1 мл раствора иодида калия KI , подкислите раствор 2 каплями H_2SO_4 и добавьте по каплям раствор иодата калия KIO_3 . Образование свободного иода докажите при помощи крахмала. Напишите уравнение реакции и подберите коэффициенты методом электронно - ионных полуреакций, учитывая, что иодат - ион $(\text{IO}_3)^-$ восстанавливается до I_2 , а иодид - ион I^- окисляется до I_2 .

Опыт 6. Селитра как окислитель. В сухой пробирке расплавьте 1-2 г нитрата калия KNO_3 и бросьте в расплав небольшой кусочек древесного угля. Если кусочек угля сразу не загорится, то осторожно нагрейте пробирку сильнее. Обратите внимание на выделение газов. Когда реакция закончится, и пробирка остынет, растворите ее содержимое в воде и добавьте соляной кислоты. Выделение углекислого газа при взаимодействии соли с соляной кислотой подтверждает образование карбоната калия. Напишите уравнения реакций, учитывая, что азот (V) в нитрате калия восстанавливается до газообразного азота N_2 , свободный углерод окисляется до CO_2 , а ион калия переходит в карбонат. Укажите окислитель и восстановитель. Расставьте коэффициенты в уравнении ОВР методом электронного баланса.

Контрольные вопросы и задачи

1. Расставьте коэффициенты в уравнении ОВР любым методом. Определите, к какому типу ОВР относится реакция:

- а) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$;
- б) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- в) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- г) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$

2. Допишите реакции, подберите коэффициенты методом электронно -ионных полуреакций, если известны продукты реакции:

- а) $\dots \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\dots \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- в) $\dots \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- г) $\dots \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

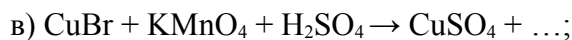
3. Обнаружьте и исправьте ошибки в приведенных схемах ОВР, подберите коэффициенты любым методом.

- а) $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HI}$
- б) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{SO}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- в) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- г) $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

4. Подберите коэффициенты в уравнениях ОВР методом электронно – ионного баланса:

- а) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- в) $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- г) $\text{NaHSO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$

5. Используя метод электронно - ионных полуреакций, напишите полные уравнения ОВР:

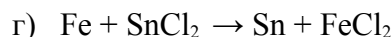
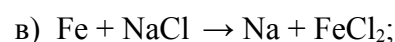
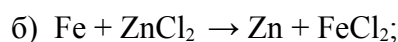
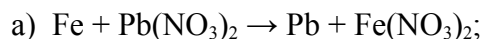


6. Сколько граммов нитрита калия KNO_2 можно окислить 20 мл 0,1н раствора перманганата калия KMnO_4 , подкисленного серной кислотой?

7. Сколько миллилитров 0,01н раствора KMnO_4 можно восстановить в присутствии серной кислоты с помощью 100 мл газообразного сероводорода H_2S (условия нормальные)?

8. Назовите не менее трех металлов, которые можно использовать для вытеснения серебра из раствора азотнокислого серебра. Напишите полные уравнения реакций.

9. Определите, какие из приведенных схем уравнений соответствуют реакциям, протекающим в водном растворе:



10. При взаимодействии свежееосажденного гидроксида железа (II) с водным раствором перманганата калия образовалось 5,22 г оксида марганца (IV). Определите массу образовавшегося соединения железа (III).

Работа № 5. СВОЙСТВА s-МЕТАЛЛОВ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы - изучение некоторых свойств s-элементов и их соединений, экспериментальное определение жесткости воды, обусловленной наличием в воде ионов магния и кальция.

Теоретическая часть

S-металлы расположены в I и II группах периодической системы, на внешнем энергетическом уровне имеют соответственно один (ns^1) или два (ns^2) электрона.

Металлы IA группы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (щелочные металлы) проявляют высокую химическую активность, являются сильными восстановителями, в соединениях проявляют постоянную степень окисления +1. Щелочные металлы активно соединяются с кислородом, галогенами, серой, азотом, вытесняют водород из воды, их оксиды имеют

основной характер, хорошо растворяются в воде, образуя сильные основания - щелочи. Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде.

Металлы IIА группы Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra менее активны, чем щелочные, в соединениях проявляют постоянную степень окисления +2. При комнатной температуре Be и Mg устойчивы на воздухе, остальные металлы легко окисляются кислородом воздуха. При нагревании все металлы взаимодействуют с галогенами, серой, азотом и др. элементарными окислителями. Бериллий с водой не взаимодействует, магний реагирует медленно, кальций, стронций, барий взаимодействуют с водой при комнатной температуре, образуя щелочные растворы, поэтому подгруппу Ca, Sr, Ba называют щелочноземельными металлами. Оксиды и гидроксиды s-металлов II группы плохо растворимы в воде, гидроксиды проявляют основные свойства, кроме гидроксида бериллия, являющегося амфотерным. Гидроксиды Ca, Sr, Ba относят к сильным основаниям. Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называют известковой водой, раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – баритовой водой.

Многие соли щелочноземельных металлов (сульфаты, карбонаты, фосфаты, стеараты) плохо растворимы в воде.

Атомы щелочных и щелочноземельных металлов имеют низкие значения энергии ионизации, частоты спектра испускания соответствуют частотам видимой части спектра. При внесении в пламя горелки солей s-металлов пламя окрашивается в характерные цвета: соли лития — карминово-красный, калия — фиолетовый, натрия – желтый, кальция — кирпично-красный, бария — зеленовато-желтый.

Соли кальция и магния, присутствующие в природной воде в виде гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов, обуславливают *жесткость воды*. При нагревании и особенно при испарении воды эти соли образуют слой накипи, снижающий коэффициенты теплопередачи в охлаждающих и нагревающих системах, что является крайне нежелательным.

Жесткость воды определяется молярной концентрацией эквивалента ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде (моль/м³ или ммоль/л).

Различают *жесткость общую, карбонатную* (временную, или устранимую) и *некарбонатную* (постоянную, или неустраимую).

Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде, эквивалентная содержанию иона HCO_3^- , определяет *карбонатную жесткость* $J_{\text{карб}}$ воды.

Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде, эквивалентная содержанию других анионов (SO_4^{2-} , Cl^- и т.д.), определяет *некарбонатную жесткость* $J_{\text{некарб}}$ воды.

Общая жесткость определяется суммой карбонатной и некарбонатной

жесткостей:

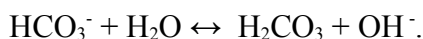
$$Ж_{общ} = Ж_{карб} + Ж_{некарб}$$

Предельно допустимая жесткость питьевой воды, подаваемой водопроводами, определена ГОСТ 2874-82 в 7 моль/м³.

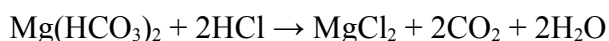
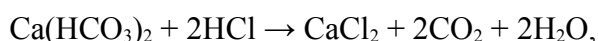
Для определения жесткости воды применяют титриметрические методы.

Карбонатную жесткость воды определяют *кисотно - основным титрованием*.

Вода имеет слабощелочную среду (рН = 8 – 8,5) в результате гидролиза гидрокарбонат-иона:



При титровании кислотой протекает реакция нейтрализации: $OH^- + H^+ \leftrightarrow H_2O$ или



Исследуемый образец воды титруют раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую, которая при избытке ионов H^+ становится красной.

Карбонатную жесткость воды рассчитывают по уравнениям:

$$Ж_{карб} = \frac{C_{эвHCl} V_{HCl}}{V_{H_2O}} \text{ моль/м}^3 \quad (1);$$

или

$$Ж_{карб} = \frac{C_{эвHCl} V_{HCl}}{V_{H_2O}} \cdot 10^3 \text{ ммоль/л} \quad (2)$$

где $C_{эвHCl}$ - молярная концентрация эквивалента соляной кислоты, V_{HCl} - объем раствора кислоты, израсходованной на титрование, V_{H_2O} - объем исследуемого образца воды.

Общую жесткость воды определяют *комплексометрическим титрованием*, в основе которого лежит реакция дигидрата этилендиаминтетраацетата динатрия (или комплексона III, или трилона Б), образующего устойчивые водорастворимые комплексы с ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.

Исследуемый образец воды титруют раствором трилона Б в присутствии аммиачного буферного раствора и индикатора эриохрома черного до перехода винно-красной окраски раствора в сине-голубую.

Общую жесткость воды рассчитывают по аналогичным уравнениям:

$$Ж_{общ} = \frac{C_{эв.трилона} V_{трилона}}{V_{H_2O}} \text{ моль/м}^3 \quad (3)$$

или

$$Ж_{общ} = \frac{C_{эв.трилона} V_{трилона}}{V_{H_2O}} \cdot 10^3 \text{ ммоль/л} \quad (4),$$

где $C_{\text{экв. трилона Б}}$ - молярная концентрация эквивалента трилона Б, $V_{\text{трилона Б}}$ - объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, V_{H_2O} - объем исследуемого образца воды.

Некарбонатную жесткость воды определяют как разность между общей и карбонатной жесткостью:

$$Ж_{\text{некарб}} = Ж_{\text{общ}} - Ж_{\text{карб}} \quad (5)$$

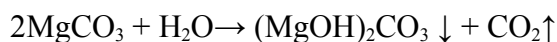
Использование природной воды в технике требует ее предварительной очистки, в том числе умягчения, т.е. снижения содержания солей кальция и магния, которые определяют образование накипи на стенках аппаратов.

Карбонатную жесткость устраняют:

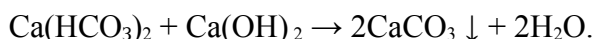
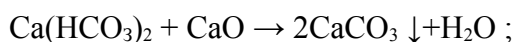
а) нагреванием до 70—80°C, при этом катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в виде карбонатов выпадают в осадок:



В результате частичного гидролиза карбоната магния образуется гидроксокарбонат магния:



б) известкованием - добавлением негашеной CaO и гашеной $Ca(OH)_2$ извести.

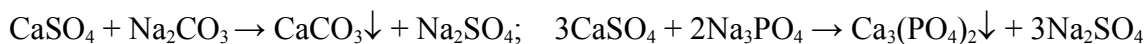


Накипь определяют труднорастворимые $CaCO_3$, $MgCO_3$ и $(MgOH)_2CO_3$.

Присутствие в воде гидрокарбоната железа $Fe(HCO_3)_2$ окрашивает накипь в желтый цвет в результате протекающих реакций:



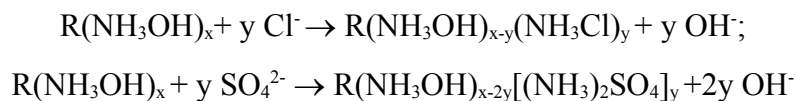
Некарбонатную жесткость устраняют переводом сульфатов и галогенидов кальция и магния в практически нерастворимые карбонаты или фосфаты с их последующей фильтрацией:



Наиболее совершенным методом очистки воды является ионный обмен кальция и магния на другие ионы, осуществляемый на полимерных смолах. Смолы, сорбирующие катионы, называются *катионитами*. Они представляют собой весьма сложные полимерные радикалы, содержащие карбоксильные группы $R(COOH)_x$ или $R(SO_3H)_x$, которые могут вступать в реакции обмена с катионами:



Смолы, сорбирующие анионы, называются *анионитами*. Они представляют собой полимерные радикалы, содержащие аминогруппы, связанные с водой, ионы гидроксидов которых вступают в реакцию обмена с анионами:



Последовательно фильтруя воду через аниониты и катиониты, можно снизить содержание солей почти до нуля.

Количественной характеристикой ионитов является *обменная емкость E*, выражаемая в миллимолях эквивалента иона на один грамм ионита [ммоль/г]. Величину обменной емкости рассчитывают из соотношения:

$$E = (\sum \text{Ж}_{\text{общ}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}) / m \quad (6),$$

где m – масса ионита.

Регенерация ионообменных смол производится промывкой кислотными и щелочными растворами соответственно.

Практическая часть

Опыт 1. Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов

Внесите небольшое количество твердой соли каждого металла на кольцо из нихромовой проволоки в пламя газовой горелки. Запишите окраски пламени, соответствующие различным металлам. Очищать проволоку от предыдущей пробы следует погружением ее в раствор разбавленной соляной кислоты и прокаливанием до прекращения окрашивания пламени.

Опыт 2. Гидролиз солей щелочных металлов. В четыре пробирки налейте дистиллированной воды (примерно $\frac{1}{4}$ объема), добавьте по 2-3 капли лакмуса. Лакмус в нейтральной среде имеет фиолетовую окраску, в слабощелочной – синюю, в слабокислой – красную. В каждую пробирку положите небольшое количество соли – NaCl , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , MgCl_2 . Укажите, в каких пробирках изменяется окраска индикатора. Напишите уравнения реакций гидролиза солей в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Объясните, почему хлорид натрия практически не подвергается гидролизу.

Опыт 3. Определение карбонатной жесткости воды. В две колбы на 250 мл поместите по 100 мл водопроводной воды, точно отмеренной с помощью пипетки на 50 или 100 мл. В каждую колбу добавьте по 2-3 капли индикатора метилоранжа. Одна из колб будет служить эталоном для сравнения окраски растворов. Запишите начальное положение уровня раствора соляной кислоты в бюретке h_n . По каплям при непрерывном перемешивании воды в колбе прибавляйте раствор кислоты до перехода окраски индикатора из желтой в оранжевую. Перетитрованный раствор имеет красную окраску.

Запишите конечное положение уровня в бюретке h_k . Разность уровней ($h_k - h_n$) определяет объем кислоты, израсходованной на титрование. Последовательно оттитруйте каждую пробу воды, возьмите среднеарифметическое значение объема титранта и рассчитайте карбонатную жесткость воды по уравнениям (1) или (2).

Опыт 4. Определение общей жесткости воды. Опыт выполняется аналогично предыдущему. В две колбы на 250 мл поместите по 100 мл водопроводной воды. В каждую колбу добавьте 5 мл аммиачного буферного раствора ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) для поддержания постоянного значения pH в процессе титрования и примерно по $\frac{1}{2}$ ложечки индикатора эриохрома черного. Раствор тщательно перемешайте до полного растворения индикатора. Запишите начальное положение уровня раствора трилона Б в бюретке h_n . По каплям при непрерывном перемешивании воды в колбе прибавляйте раствор трилона Б. При титровании окраска раствора изменяется от винно-красной до красно-фиолетовой, в точке эквивалентности раствор становится сине-голубым. Титрование следует проводить медленно, при появлении фиолетового оттенка выдержать примерно 1 мин, не прибавляя трилон. Если раствор не стал голубым, добавьте еще 1 - 2 капли раствора трилона и снова сделайте остановку. Запишите конечное положение уровня в бюретке h_k . Разность уровней ($h_k - h_n$) определяет объем трилона, израсходованного на титрование. Последовательно оттитруйте каждую пробу воды, возьмите среднеарифметическое значение объема титранта и рассчитайте общую жесткость воды по уравнениям (3) или (4). По уравнению (5) рассчитайте некарбонатную жесткость воды.

Контрольные вопросы и задачи

1. Как изменяются радиусы, энергия ионизации и химическая активность элементов IA группы с ростом порядкового номера элемента?
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия натрия и магния с кислородом, укажите отличия.
3. Как изменяются восстановительные свойства у металлов IA и IIA групп с возрастанием порядкового номера в периоде и по группе? Приведите примеры.
4. В чем проявляется отличие в свойствах гидроксидов бериллия и бария? Приведите примеры реакций.
5. Допишите уравнения реакций, укажите окислитель и восстановитель:
а) $\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \dots$; б) $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$; в) $\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$; г) $\text{K} + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
6. Определите карбонатную жесткость воды, если на реакцию с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 250 мл воды, израсходовано 20 мл 0,05 н раствора соляной кислоты?

7. В 100 мл воды содержится 0,0406 г гидрокарбоната кальция и 0,0120 г сульфата магния. Определите карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды?
8. Какую массу негашеной извести нужно добавить к 10 м³ воды для устранения её жесткости, равной 4 моль /м³?
9. Общая жесткость воды составляет 6 моль /м³. Сколько потребуется поташа K₂CO₃ для устранения данной жесткости в 100 м³ воды?
10. Какой объем воды, имеющий жесткость 5 моль /м³ можно умягчить 2 кг катионита, поглощательная емкость которого равна 0,004 моль /г?

11.

Работа № 6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *d*-МЕТАЛЛОВ (Cr, Mn, Cu, Zn)

Цель работы – изучение свойств хрома, марганца, меди, цинка и их соединений

Теоретическая часть

Хром, марганец, медь, цинк располагаются в группах VIB, VIIB, IB, IIB четвертого периода периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

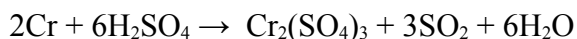
У *d*-элементов 4 периода последовательно заполняется электронами 3*d*-подуровень при полностью заполненном 4*s*-подуровне с нарушением у атомов Cr и Cu за счет «проскока» электрона с 4*s*- на 3*d*-подуровень, что связано с повышенной устойчивостью наполовину (*d*⁵) и полностью (*d*¹⁰) заполненного *d*-подуровня.

Заполнение от Sc (3*d*¹4*s*²) до Mn (3*d*⁵4*s*²) *d*-подуровня непарными электронами приводит к образованию различных состояний окисления атомов: от +3 у Sc до нескольких (+2, +3, +4, +6,+7) у Mn. Появление электронных пар на *d*-подуровне, начиная с Fe, не принимающих участия в образовании химических связей, приводит к уменьшению разнообразия в степенях окисления и понижению высшей степени окисления атома.

Высшие степени окисления *d*-металлы проявляют в соединениях с атомами элементов с высокой электроотрицательностью - F, Cl, O.

Наибольшее различие в свойствах проявляется в оксидах *d*-металлов. Оксиды высших степеней окисления обладают кислотными свойствами, низших степеней окисления - основными, оксиды промежуточных степеней окисления амфотерны.

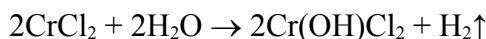
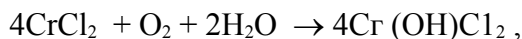
Хром - твердый, тугоплавкий металл, устойчивый по отношению к воздуху и воде вследствие образования защитной оксидной пленки Cr₂O₃. В разбавленных кислотах HCl и H₂SO₄ хром окисляется до Cr²⁺, в концентрированной холодной HNO₃ пассивируется пленкой Cr₂O₃. Концентрированная серная кислота растворяет хром:



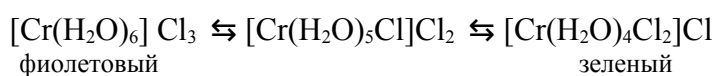
Хром устойчив к действию растворов щелочей и аммиака.

В своих соединениях хром проявляет степени окисления +2, +3, +6.

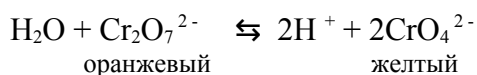
Водные растворы Cr^{2+} имеют синюю окраску вследствие образования комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, неустойчивы, легко окисляются кислородом воздуха или медленно разлагают воду:



Водные растворы Cr^{3+} имеют фиолетовую окраску вследствие образования комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, структура которого и соответственно окраска раствора изменяются при изменении pH и температуры:

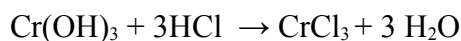


Хром (VI) в водных растворах существует в виде оксоанионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, между которыми устанавливается равновесие:



Хром образует *оксиды* - CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 . Оксидам хрома (II) и (III) соответствуют *гидроксиды*, из которых $\text{Cr}(\text{OH})_2$ имеет основной характер, а $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - амфотерный. Оксиду хрома (VI) соответствуют кислоты: хромовая - H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Амфотерный гидроксид хрома (III) растворяется в кислотах и щелочах:

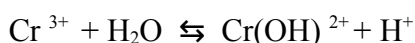


В щелочной среде под действием окислителей гидроксид хрома (III) легко окисляется в хромат: $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 4\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O}_2(\text{конц.}) \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

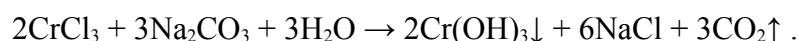
Хроматы и дихроматы - сильные окислители, восстанавливающиеся до Cr^{3+} :



Соли Cr^{3+} в водных растворах подвергаются гидролизу по катиону:

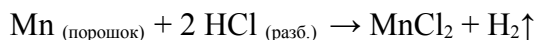
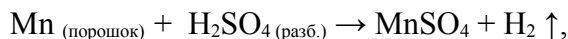


В присутствии солей, гидролизующихся по аниону (например, Na_2CO_3), гидролиз соли Cr^{3+} заканчивается образованием осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$:

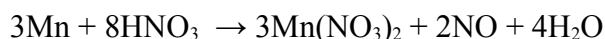
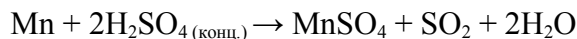


Хром (III) образует разнообразные комплексные соединения с координационным числом 6: $[\text{CrCl}_6]^{3-}$; $[\text{CrF}_6]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

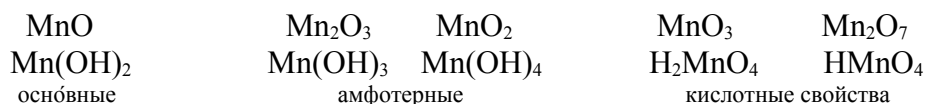
Марганец - твердый, хрупкий, тугоплавкий металл, в компактном состоянии довольно устойчив, в порошкообразном – активен, реагирует с водяным паром, кислородом, разбавленными кислотами:



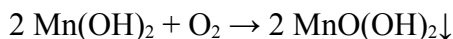
При нагревании марганец взаимодействует с концентрированной серной и азотной кислотами:



Марганец образует несколько оксидов, проявляя в них различные степени окисления: (+2), (+3), (+4), (+6), (+7). С повышением степени окисления уменьшается основной характер оксидов и соответствующих им гидроксидов, повышаются их кислотные свойства:



При действии щелочей на соли Mn (II) образуется осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ бело-розоватого цвета, легко окисляющийся на воздухе в бурый оксид-гидроксид марганца (IV):

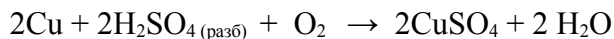


Для соединений Mn(II) и Mn(III) характерны восстановительные свойства, а для соединений Mn(IV), Mn(VI), Mn(VII) – окислительные. Наиболее сильным окислителем является перманганат-ион (MnO_4^-), продукты его восстановления в сильноокислой среде ($\text{pH} < 5$) - Mn^{2+} , в нейтральной, слабокислой или слабощелочной ($\text{pH} 5 - 9$) - $\text{MnO}(\text{OH})_2$, в сильнощелочной ($\text{pH} > 9$) - MnO_4^{2-} .

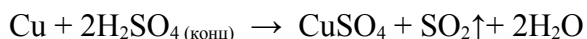
Медь – красный, мягкий, ковкий металл, в сухом воздухе не окисляется, при нагревании темнеет (образуется пленка CuO). Во влажном воздухе в присутствии CO_2 медь постепенно покрывается зеленым налетом основной соли – гидрокарбоната меди:



Медь – металл благородный, не реагирует с водой, соляной и разбавленной серной кислотами. Однако при нагревании в присутствии O_2 взаимодействует с ними:



В концентрированной серной кислоте медь растворяется при кипячении



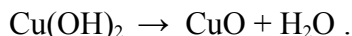
В азотной кислоте медь растворяется, восстанавливая HNO_3 до NO или NO_2 :



Медь с кислородом образует красный оксид Cu_2O и черный CuO . Оксид меди (I) во влажном состоянии неустойчив и участвует в реакции диспропорционирования:



Гидроксид меди (II) нерастворим в воде, проявляет лишь незначительную амфотерность, растворяясь, кроме кислот, в концентрированных щелочах с образованием купратов $\text{Э}_2\text{CuO}_2$ (Э – щелочной металл). При нагревании гидроксид меди разлагается:



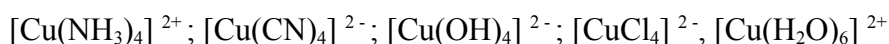
Большинство солей меди (II) при растворении в воде подвергаются гидролизу по катиону:



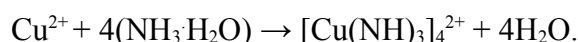
При совместном гидролизе солей меди (II) с карбонатом натрия образуется осадок гидрокарбоната меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$:



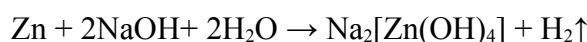
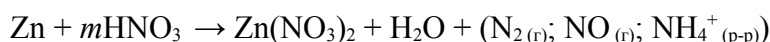
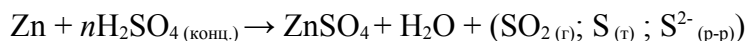
Ионы меди Cu^{2+} являются хорошими комплексообразователями, образуя растворимые комплексы с координационными числами 4 и 6, например:



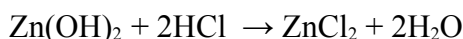
Характерной реакцией на присутствие ионов Cu^{2+} в растворе, является реакция образования комплекса тетрааммиаката меди (II) ярко-синего цвета:



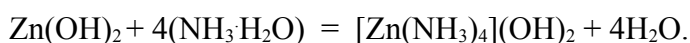
Цинк – белый хрупкий металл с низкой температурой плавления ($t_{\text{пл}} = 420^\circ\text{C}$), химически активный, в своих соединениях проявляет постоянную степень окисления +2. Во влажном воздухе покрывается устойчивой пленкой $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, растворимой в щелочах. В воде пассивируется за счет образования на поверхности пленки нерастворимого гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Растворяется в H_2SO_4 и HNO_3 , восстанавливая их в зависимости от концентрации кислоты и температуры до различных соединений, проявляет амфотерные свойства:



С кислородом цинк образует амфотерный оксид ZnO , которому соответствует амфотерный гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



Ион Zn^{2+} образуют комплексы с координационным числом 4: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Практическая часть

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида хрома (III). В три ячейки капельного планшета внесите 2-3 капли раствора соли хрома (III), в каждую добавьте по одной капле раствора NaOH до выпадения осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Далее, в первую ячейку добавьте 2 капли раствора HCl; во вторую – 2 капли раствора NaOH, третью оставьте для сравнения. Отметьте, что происходит с осадком в обоих случаях. Напишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, укажите химический характер гидроксида хрома (III).

Опыт 2. Окислительные свойства соединений хрома (VI). В ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавьте 1 каплю раствора H_2SO_4 и 2 капли раствора хлорида олова SnCl_2 . Отметьте изменение окраски. Напишите уравнение реакции, учитывая, что хром (VI) восстанавливается до Cr (III), а олово (II) окисляется до Sn (IV).

Опыт 3. Взаимный переход хромата в дихромат. В одну ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в другую - 2 капли раствора хромата калия K_2CrO_4 . К раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавьте 1 каплю раствора NaOH, к раствору K_2CrO_4 - 1 каплю H_2SO_4 . Укажите причину изменения окраски растворов в обоих случаях. Напишите уравнения реакций. Укажите, в какой среде устойчивы хромат- и дихромат-ионы.

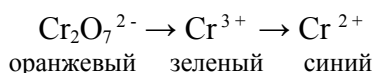
Опыт 4. Получение и свойства гидроксида марганца (II). В три ячейки капельного планшета внесите 2-3 капли раствора соли марганца (II), в каждую добавьте по 1 капле раствора NaOH. Отметьте окраску осадка и испытайте его растворимость в кислоте и щелочи. Опишите изменение окраски осадка в третьей ячейке в течении 5-10 минут в результате окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$ до $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Напишите уравнения реакций, укажите химический характер гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Опыт 5. Получение и свойства гидроксида меди (II). В две пробирки налейте 2-3 мл раствора соли меди (II), в каждую пробирку добавьте раствор NaOH до выпадения осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Отметьте окраску осадка и испытайте его растворимость в кислоте и щелочи. В какой пробирке осадок растворился? Пробирку с нерастворившимся осадком осторожно нагрейте в пламени горелки до изменения цвета осадка. Напишите уравнения реакций, укажите химический характер гидроксида меди (II) и его устойчивость.

Опыт 6. Характерная реакция на ион меди (II). В пробирку налейте 2-3 мл раствора соли меди (II), добавьте раствор аммиака NH_4OH сначала до образования осадка основной соли меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, затем до полного растворения осадка. Отметьте окраску

раствора, отвечающую образованию комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Восстановительные свойства цинка. В пробирку налейте 2-3 мл раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкислите его 2-3 каплями серной кислоты и опустите в раствор гранулу цинка. Наблюдайте изменение окраски раствора в результате восстановления ионов:



Напишите уравнения реакций.

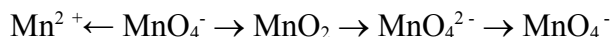
Опыт 8. Получение и свойства гидроксида цинка. В две ячейки капельного планшета внесите 2-3 капли раствора соли цинка, в каждую добавьте по 1 капле раствора NaOH до выпадения осадка. Испытайте его растворимость в кислоте и щелочи. Напишите уравнения реакций, укажите химический характер гидроксида цинка.

Опыт 9. Гидролиз соли цинка. Небольшое количество соли цинка внесите в пробирку с дистиллированной водой, добавьте 2–3 капли раствора лакмуса. Отметьте изменение цвета раствора индикатора. Напишите уравнение гидролиза соли цинка, протекающего по первой ступени, в молекулярной и ионно - молекулярной формах.

Контрольные вопросы и задачи

1. Определите степень окисления хрома и марганца в следующих соединениях: BaCrO_4 , $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Mn_2O_7 , KMnO_4 , $\text{MnO}(\text{OH})_2$, K_2MnO_4 . Какие из приведенных веществ проявляют только окислительные свойства?

2. Перманганат калия иногда используется для очистки загрязненных вод, но он не является экологически чистым окислителем, так как в результате реакции образуются не безвредные для человека и природы соединения марганца. Окислительные свойства перманганата калия существенно зависят от среды раствора. Проиллюстрируйте данное свойство, составив молекулярные уравнения реакций следующих превращений:



3. Какие из перечисленных веществ могут взаимодействовать с раствором щелочи: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ZnO , CuO , AgOH . Приведите возможные уравнения реакций.

4. При получении чистой меди из сернистых руд в пирометаллургическом процессе протекает реакция по схеме: $\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{FeSiO}_3 + \text{SO}_2$

Вычислите, какое количество металлической меди можно получить из 40 тонн медного колчедана, содержащего 5% примесей, если выход реакции составляет 90% от теоретического?

5. В растворе находятся марганец и цинк в виде двухвалентных ионов Mn^{2+} и Zn^{2+} . Какими двумя способами можно разделить одновременно находящиеся в растворе ионы? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

6. На образцы сплава латуни, состоящего из меди и цинка, действовали следующими реактивами: а) HCl ; б) H_2SO_4 разб.; в) HNO_3 разб.; г) HNO_3 конц.; д) $NaOH$. В каких случаях происходит полное растворение сплава медь-цинк? Дайте обоснованный ответ.

7. При добавлении раствора аммиака к раствору сульфата меди выпал осадок, который при дальнейшем увеличении концентрации NH_4OH растворился. Напишите уравнения протекающих реакций. О каком свойстве ионов Cu^{2+} свидетельствуют эти реакции?

8. Один из видов бронзы состоит из меди и алюминия. При взаимодействии 10 г данного сплава с соляной кислотой выделилось 8 л газа (н.у.). Определите массовую долю (в %) каждого металла в сплаве.

9. Укажите заряд иона-комплексобразователя в следующих комплексных соединениях: $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Zn(OH)_4]$.

10. Допишите уравнения реакций, укажите условия их протекания:

а) $Cu + HCl + O_2 \rightarrow \dots$, б) $CuSO_4 + H_2S \rightarrow \dots$, в) $CuSO_4 + Ag \rightarrow \dots$

Работа № 7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА d-METALLОВ (Fe, Co, Ni)

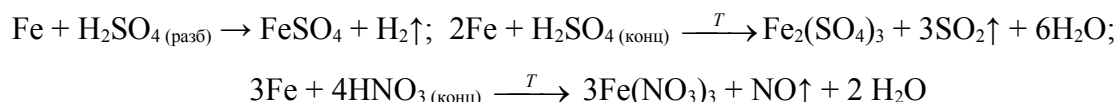
Цель работы – изучение свойств железа, кобальта, никеля и их соединений

Теоретическая часть.

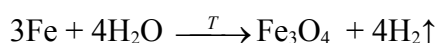
Железо, кобальт, никель располагаются в VIIIВ группе четвертого периода периодической системы элементов Д.И.Менделеева, образуя триаду - семейство железа. Свойства элементов семейства железа довольно близки и сильно отличаются от свойств остальных шести элементов VIIIВ группы, составляющих семейство платиновых металлов. У элементов VIIIВ группы наблюдается закономерное изменение в свойствах как внутри периода ($Fe - Co - Ni$; $Ru - Rh - Pd$; $Os - Ir - Pt$), так и по вертикальному ряду элементов ($Fe - Ru - Os$; $Co - Rh - Ir$; $Ni - Pd - Pt$). У элементов семейства железа на d – подуровне появляются электронные пары ($Fe - 3d^6 4s^2$, $Co - 3d^7 4s^2$, $Ni - 3d^8 4s^2$), не принимающие участия в образовании химических связей, что приводит к уменьшению разнообразия в степенях окисления..

Железо, кобальт, никель представляют собой серебристо-белые металлы с сероватым (Fe), розоватым (Co) и желтоватым (Ni) отливом, достаточно прочные, пластичные, ферромагнитные. Fe, Co, Ni в своих соединениях проявляют степени окисления +2 и +3, у железа и кобальта более устойчива степень окисления +3, у Ni - +2. В ряду Fe – Co – Ni химическая активность металлов понижается.

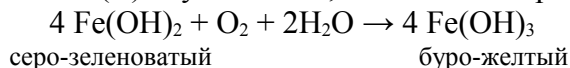
Fe, Co, Ni растворяются в разбавленных соляной и серной кислотах с образованием ионов Э^{2+} и выделением водорода, концентрированные серная кислота и азотная кислота окисляют железо до Fe^{3+} :



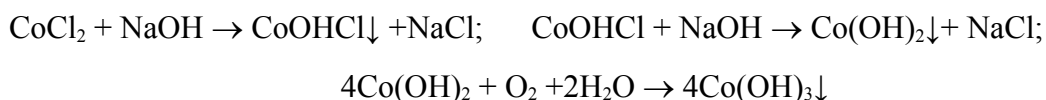
При концентрации выше 70% серная кислота *пассивирует* железо, более концентрированная HNO_3 *на холоду пассивирует* Fe и Co, образуя на их поверхности защитные оксидные пленки типа $\text{Э}^{\text{II}}\text{Э}_2^{\text{III}}\text{O}_4$. С растворами щелочей Fe, Co, Ni не взаимодействуют, с водой также не реагируют, но при температуре красного каления ($T > 500^\circ\text{C}$) железо взаимодействует с парами воды:



Оксиды и гидроксиды Э (II) проявляют основные свойства, нерастворимы в воде, гидроксиды железа (II) и кобальта (II) неустойчивы, окисляются в растворе кислородом воздуха:



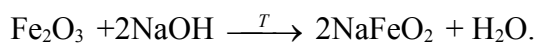
При получении гидроксида Co (II) сначала образуется осадок малорастворимой основной соли синего цвета, который затем переходит в розовый гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$, медленно окисляющийся в коричневатый гидроксид кобальта (III):



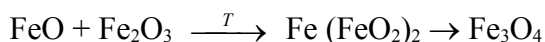
Гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ устойчив, окисляется более сильными окислителями, например, свободными галогенами:



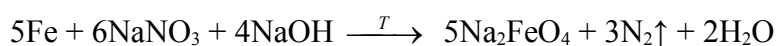
Оксид Fe_2O_3 проявляет амфотерные свойства при высоких температурах:



При реакции Fe_2O_3 с оксидом FeO образуется феррит железа, проявляющий ферромагнитные свойства:



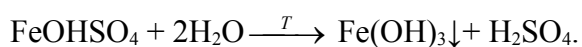
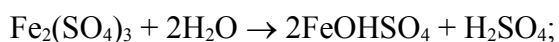
Железо в оксиде FeO_3 проявляет высшую степень окисления +6, железная кислота H_2FeO_4 не получена в свободном виде, получены в сильно окислительной среде при спекании соли - ферраты:



Дигалогениды – типичные солеобразные соединения с ионным характером химической связи. Дифториды мало растворимы в воде, остальные дигалогениды хорошо растворяются в воде и подвергаются гидролизу: $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOHCl} + \text{HCl}$.

Хлорид железа FeCl_2 обладает довольно сильными восстановительными свойствами, окисляясь в трихлорид: $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$.

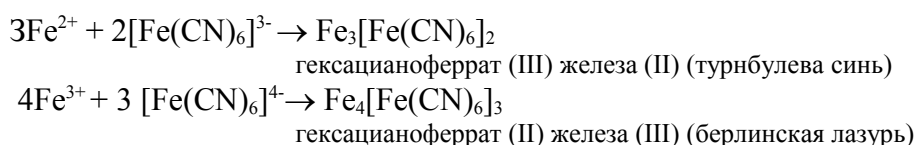
Соли железа (III) весьма гигроскопичны и подвержены гидролизу в большей степени, чем соли железа (II), поэтому имеют сильноокислую реакцию. Добавление сильных кислот подавляет гидролиз, а нагревание и добавление щелочей усиливают гидролиз, доводя его до образования геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Ион Fe^{3+} является довольно сильным окислителем, восстанавливаясь до иона Fe^{2+} :



Железо, кобальт и никель являются типичными *комплексообразователями*, образуя многочисленные комплексы: анионные - $[\text{NiF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$; катионные - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; нейтральные - $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Реакции комплексообразования используются часто в аналитической практике для обнаружения элементов. Так, цианидные комплексы железа - гексацианоферрат (II) калия (или желтая кровяная соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и гексацианоферрат(III) калия (или красная кровяная соль) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - являются реактивами для обнаружения ионов $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$:



Характерной реакцией на ион Fe^{3+} является реакция с тиоцианатом (роданидом) аммония NH_4SCN : $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$

Тиоцианат железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ обладает интенсивной красной окраской.

Устойчивость аммиачных комплексов $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ растет от железа к никелю, гексааммин железа (II), полученный в безводных условиях, малоустойчив и разлагается водой, гексааммин кобальта (II) устойчив в избытке аммиака, а гексааммин никеля (II) легко образуется в водном растворе:



Практическая часть

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида железа (II). В три ячейки капельного планшета внесите 2-3 капли раствора соли железа (II), в каждую добавьте по одной капле

раствора NaOH до выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Отметьте цвет образующегося осадка. Далее, в первую ячейку добавьте 2 капли раствора HCl; во вторую – 2 капли раствора NaOH, третью оставьте на воздухе и проследите за изменением цвета осадка. Напишите уравнения реакций, укажите химический характер и устойчивость гидроксида железа (II).

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида железа (III). В две ячейки капельного планшета внесите 2-3 капли раствора железа (III), в каждую добавьте по 1 капле раствора NaOH до выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Отметьте цвет образующегося осадка. В первую ячейку добавьте 2 капли раствора HCl, во вторую – 2 капли раствора NaOH. Происходит ли растворение осадков? Напишите уравнения реакций и укажите химический характер гидроксида железа (III).

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

а) В ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора железа (II), добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте цвет образовавшейся *турбулевой сини*. Напишите уравнение реакции.

б) В ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора железа (III), добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте цвет образовавшейся *берлинской лазури*. Напишите уравнение реакции.

в) В ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора железа (III), добавьте 1 каплю раствора тиоцианата аммония NH_4SCN . Отметьте цвет осадка тиоцианата железа (III). Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Окислительные свойства Fe^{3+} . В ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора железа (III), добавьте 1 каплю раствора иодида калия KI и 1 каплю раствора крахмала или опустите крахмальную бумажку. Получившееся синее окрашивание указывает на образование свободного иода. Напишите уравнение реакции.

Опыт 5. Получение и свойства гидроксида кобальта (II). В три ячейки капельного планшета внесите по 1-ой капле раствора соли кобальта (II), в каждую добавьте по одной капле раствора NaOH до выпадения осадка основной соли кобальта (II). Отметьте цвет образующегося осадка. Добавьте еще по 1-2 капли NaOH до перехода основной соли кобальта (II) в розовый гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$. Далее в первую ячейку добавьте 2 капли раствора HCl; во вторую – еще 2 капли раствора NaOH, в третью - 1 каплю раствора пероксида водорода H_2O_2 . Отметьте происходящие изменения. Напишите уравнения реакций, укажите химический характер и устойчивость $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Опыт 6. Получение и свойства гидроксида никеля (II). В три ячейки капельного планшета внесите по 1-ой капле раствора соли никеля (II), в каждую добавьте по одной капле раствора NaOH до выпадения осадка гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Отметьте цвет

образующегося осадка. Далее в первую ячейку добавьте 2 капли раствора HCl ; во вторую – 2 капли раствора NaOH , в третью – 2 капли раствора пероксида водорода H_2O_2 . В каких случаях осадок растворяется? Какой окислитель может окислить $\text{Ni}(\text{OH})_2$? Напишите уравнения реакций, укажите химический характер гидроксида никеля (II). Укажите, какой из ионов Fe^{2+} , Co^{2+} или Ni^{2+} является более энергичным восстановителем?

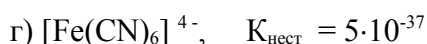
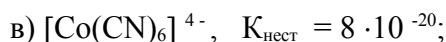
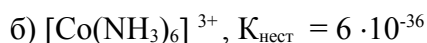
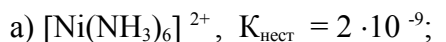
Опыт 7. Получение аммиаката никеля. В ячейку капельного планшета внесите 2 капли раствора соли никеля (II). Добавьте 2-3 капли раствора аммиака NH_4OH до образования комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Отметьте цвет раствора. Напишите уравнение реакции.

Контрольные вопросы и задачи

1. При каких взаимодействиях может образоваться гидроксид железа (III):
а) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; б) $\text{FeCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow$; в) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
2. Вычислите, в какой железной руде содержание железа выше: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeS_2 . Какими тремя способами можно получить чистое железо? Приведите соответствующие уравнения реакций.
3. В чем проявляется различное действие соляной и азотной кислот на железо, кобальт, никель? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
4. Объясните, почему при нагревании раствора FeCl_3 его окраска темнеет, а при добавлении кислоты светлеет? Какие соли – двухвалентного или трехвалентного железа, – подвергаются гидролизу в меньшей степени и почему?
5. Приведите уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{FeCl}_3 \leftarrow \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KFeO}_2$
б) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} \rightarrow \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}_2\text{CO}_3$
Укажите условия их протекания.
6. О каких свойствах двухвалентного железа (окислительных или восстановительных) свидетельствуют нижеприведенные уравнения реакций? Закончите уравнения: а) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; б) $\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$; в) $\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
7. Железо, содержащееся в 100 мл раствора FeSO_4 , окислено до железа (III) и осаждено в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После прокаливании масса осадка составила 4,132 г. Рассчитайте молярную концентрацию сульфата железа (II) в исходном растворе.
8. Укажите, в чем различие действия избытков растворов аммиака и гидроксида натрия на растворы хлоридов двухвалентных кобальта и никеля. Приведите возможные уравнения реакций.

9. Образец стали (сплав железа с углеродом) растворили в избытке разбавленной серной кислоты. При этом выделилось 1,96 л газа (н.у.). Определите массовую долю (в %) каждого компонента сплава.

10. Укажите, какой комплексный ион является более устойчивым и почему:



Работа № 8. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

p- ЭЛЕМЕНТОВ (В, Al, Sn, Pb)

Цель работы – изучение свойств бора, алюминия, олова, свинца и их соединений.

Теоретическая часть

В III A – VIII A группах периодической системы элементов Д.И. Менделеева расположены *p* – элементы. При заполненном *s*- подуровне внешнего энергетического уровня у них заполняется *p* - подуровень. В образовании химических связей участвуют *s*- и *p* – электроны, поэтому эти элементы в своих соединениях проявляют переменные степени окисления.

Бор и алюминий находятся в IIIA группе. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов одинакова ns^2np^1 , но отличается структура предвнешнего уровня, на котором у бора находится 2 электрона, у алюминия – восемь, что определяет различие в свойствах: бор – неметалл, его оксид является кислотообразующим, алюминий – металл, у которого сохраняются в значительной мере неметаллические свойства, проявляющиеся в амфотерном характере его оксида и гидроксида.

Бор известен в аморфной (коричневой) и кристаллической (черной) формах. Кристаллический бор при обычных условиях достаточно инертен, реагирует только с фтором, на него не действуют кипящие соляная и плавиковая кислоты, при нагревании он медленно окисляется концентрированной азотной кислотой и смесью азотной и плавиковой кислот:



Аморфный бор более активен, растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием метаборатов и водорода:



Оксид бора B_2O_3 - кислотообразующий оксид, хорошо растворим в воде, образует полиборные кислоты $B_2O_3 \cdot nH_2O$, наиболее устойчивые кислоты - метаборная HBO_2 , ортоборная HBO_3 и тетраборная $H_2B_4O_7$.

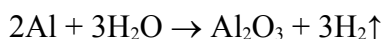
Соли борных кислот щелочных металлов растворимы в воде, легко гидролизуются, растворы имеют щелочную реакцию.

Тетраборат натрия (бура) $Na_2B_4O_7$ и метиловый эфир ортоборной кислоты $B(ONH_3)_3$ применяется в качестве флюса при пайке и сварке для очистки поверхности металла от оксидных пленок:

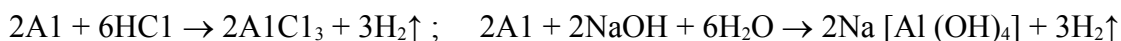


Метабораты $Cu(BO_2)_2$ и $NaBO_2$ образуют легкоплавкие эвтектики, переходящие в шлак.

Алюминий – серебристо-белый металл, мягкий, пластичный. На воздухе покрывается тончайшей пленкой оксида Al_2O_3 , которая защищает его от дальнейшего окисления. Алюминий, лишенный защитной пленки, активно реагирует с водой:



Алюминий растворим в разбавленных кислотах и растворах щелочей:

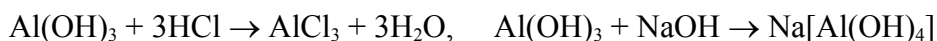


Разбавленную азотную кислоту он восстанавливает до N_2O и частично до NH_3 :



Концентрированная азотная кислота пассивирует Al , не давая разрушаться оксидному слою. Чистый алюминий в холодной азотной кислоте не растворяется, поэтому ее обычно транспортируют в алюминиевой таре.

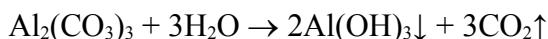
Оксид и гидроксид алюминия амфотерны с преобладанием основных свойств:



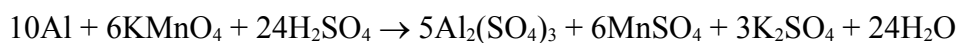
Соли алюминия, образованные сильными кислотами, в водной среде сильно гидролизуются, и растворы имеют кислотную реакцию:



Соли слабых кислот (Al_2S_3 , $Al_2(CO_3)_3$ и др.) необратимо гидролизуются:



Алюминий является сильным восстановителем:

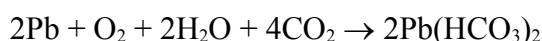


Алюминий способен к комплексообразованию, его координационное число обычно равно 4 или 6: $[Al(OH)_4]^-$; $[Al(OH)_6]^{3-}$; $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

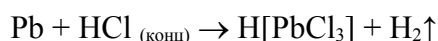
Олово и свинец находятся в IVA группе. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов - ns^2np^2 , легкоплавкие [$t_{пл}(\text{Sn}) = 232^\circ\text{C}$, $t_{пл}(\text{Pb}) = 327^\circ\text{C}$], мягкие металлы серебристо-белого (олова) и голубоватого (свинец) цвета.

Оба металла проявляют степени окисления +2 и +4, для олова более устойчива высшая степень окисления, для свинца – низшая. В виде простых веществ олово и свинец химически устойчивы. Это обусловлено невысокими отрицательными значениями их электродных потенциалов, а также образованием на их поверхности защитных пленок оксидов и солей.

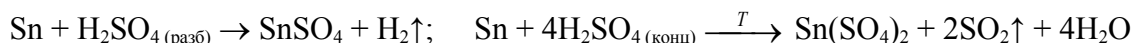
В мягкой воде при свободном доступе CO_2 и O_2 свинец постепенно растворяется вследствие образования растворимых гидрокарбонатов свинца:



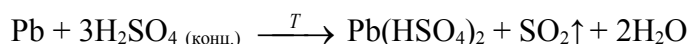
Олово медленно растворяется с выделением водорода в разбавленной соляной кислоте и быстро в концентрированной при нагревании. Свинец растворяется только в концентрированной HCl при нагревании, так как PbCl_2 мало растворим:



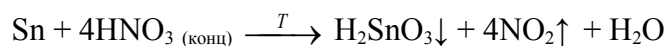
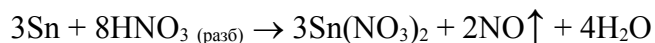
Олово также растворяется в разбавленной и концентрированной серной кислоте:



Свинец в разбавленной H_2SO_4 практически не растворяется из-за образования пленки малорастворимой соли PbSO_4 , в концентрированной H_2SO_4 при нагревании растворяется вследствие перехода средней соли в хорошо растворимую кислую соль:



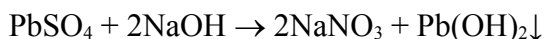
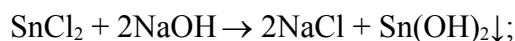
В разбавленной азотной кислоте олово растворяется с образованием $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, в концентрированной HNO_3 образуется осадок метаоловянной (β -оловянной) кислоты, что подтверждает наличие у олова неметаллических свойств:

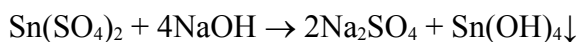


Свинец независимо от концентрации азотной кислоты образует нитрат:

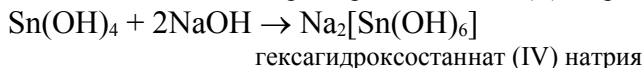
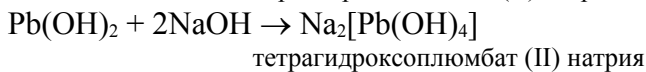
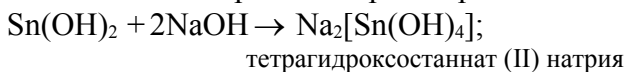


Олово и свинец с кислородом образует два типа амфотерных оксидов: моно - SnO ; PbO и диоксидов - SnO_2 ; PbO_2 . В воде оксиды почти нерастворимы, поэтому их малорастворимые гидроксиды получают действием щелочей на растворы солей:



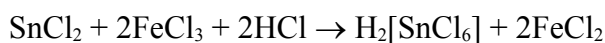
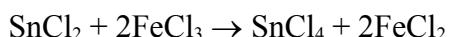


В избытке раствора щелочи осадки гидроксидов растворяются вследствие их амфотерности:

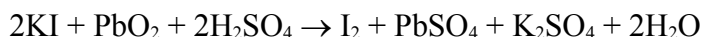


Свинец кроме желтого монооксида PbO и темно-коричневого диоксида PbO₂ образует ярко-красный Pb₃O₄ (сурик), который можно рассматривать как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты Pb^{II}₂Pb^{IV}O₄.

Соли Sn (II) проявляют восстановительные свойства:



Свинец (IV) является сильным окислителем:

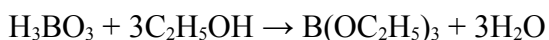


В водных растворах соли олова и свинца подвергаются гидролизу по 1-ой ступени с образованием основных солей:



Практическая часть

Опыт 1. Качественная реакция на бор и его соединения (*опыт выполняется коллективно*). Небольшое количество порошкообразной буры поместите в фарфоровый тигель, добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты и примерно 5 мл этилового спирта. Дав смеси немного постоять, подожгите её. Обратите внимание на цвет пламени. Уравнение реакции образования борноэтилового эфира:



Напишите уравнение реакции горения борноэтилового эфира B(OC₂H₅)₃.

Опыт. 2. Взаимодействие алюминия с кислотами. Налейте в две пробирки воды (примерно 1/3 объема пробирки), в одну пробирку добавьте 6-7 капель раствора соляной кислоты HCl, в другую - 6-7 капель раствора серной кислоты H₂SO₄. Поместите в обе пробирки стержни из алюминия. Реакция начинается не сразу, так как сначала должна разрушиться оксидная пленка. Осторожно нагрейте пробирки с растворами. Запишите наблюдения. Объясните, почему алюминий не растворяется в холодных концентрированных серной и азотной кислотах. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с кислотами.

Опыт 3. Взаимодействие алюминия с щелочами. Налейте в пробирку воды (примерно

$\frac{1}{3}$ объема пробирки) и добавьте 6-7 капель раствора гидроксида натрия NaOH. Поместите в пробирку стержень из алюминия. Сначала реакция задерживается из-за растворения оксидной пленки, а затем протекает бурно с выделением водорода и образованием метаалюмината натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Взаимодействие алюминия с солями меди (II). Налейте в три пробирки воды (примерно $\frac{1}{3}$ объема пробирки), в первую пробирку добавьте 6-7 капель раствора CuCl_2 , во вторую - 6-7 капель раствора CuSO_4 , в третью – 6-7 капель раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Поместите в три пробирки стержни из алюминия. Обратите внимание на различную скорость выделения металлической меди из растворов ее солей. Соли меди подвергаются гидролизу по катиону с образованием кислотной среды, поэтому побочной реакцией будет выделение пузырьков газа. Объясните, почему за время проведения опыта алюминий не восстанавливает медь из раствора ее нитрата. Напишите уравнения реакций гидролиза солей меди и уравнения восстановления металлической меди из ее солей алюминием.

Опыт 5. Получение и свойства гидроксида алюминия. В две ячейки капельного планшета внесите по 1-ой капле раствора соли алюминия, в каждую добавьте по одной капле раствора NaOH до выпадения осадка гидроксида алюминия. Далее в первую ячейку добавьте 2 капли раствора HCl; во вторую – 2 капли раствора NaOH. Напишите уравнения реакций получения и растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$. Во вторую ячейку, в которой образовался раствор метаалюмината натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, внесите несколько кристалликов хлорида аммония NH_4Cl . Выпадение осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ является результатом совместного гидролиза двух солей, одна из которых подвергается гидролизу по катиону, другая – гидролизу по аниону. Напишите уравнение реакции совместного гидролиза солей.

Опыт 6. Влияние карбоната натрия на гидролиз соли алюминия. Налейте в две пробирки раствор соли алюминия (примерно $\frac{1}{4}$ объема пробирки) и добавьте 2-3 капли лакмуса. Отметьте изменение окраски индикатора, вызванное изменением pH раствора в результате гидролиза соли. Добавьте в одну пробирку примерно такой же объем раствора Na_2CO_3 . Обратите внимание на образование осадка. Напишите уравнение реакции гидролиза соли алюминия и уравнение реакции совместного гидролиза двух солей.

Опыт 7. Получение и свойства гидроксида олова (II). В две ячейки капельного планшета внесите по 1-ой капле раствора соли олова (II), в каждую добавьте по одной капле раствора NaOH до выпадения осадка гидроксида олова. Далее в первую ячейку добавьте 2 капли раствора HCl; во вторую – 2 капли раствора NaOH. Напишите уравнения реакций получения и растворения гидроксида олова (II).

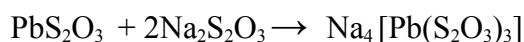
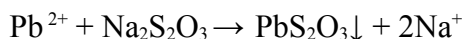
Опыт 8. Получение и свойства гидроксида свинца (II). В две ячейки капельного планшета внесите по 1-ой капле раствора ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в каждую

добавьте по одной капле раствора NaOH до выпадения осадка гидроксида свинца. Далее в первую ячейку добавьте 2 капли раствора уксусной кислоты CH_3COOH ; во вторую – 2 капли раствора NaOH. Напишите уравнения реакций получения и растворения гидроксида свинца (II).

Опыт 9. Характерные реакции на ион Pb^{2+} .

а) Налейте в пробирку 6-7 капель раствора ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, добавьте раствор иодида калия KI до выпадения аморфного осадка иодида свинца желтого цвета. Напишите уравнение реакции. Добавьте в пробирку 2 капли раствора уксусной кислоты и осторожно нагрейте пробирку до растворения осадка, затем охладите раствор под струей водопроводной воды. Наблюдайте выпадение золотистых кристаллов PbI_2 .

б) Налейте в пробирку 6-7 капель раствор ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, добавьте раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сначала до выпадения белого осадка PbS_2O_3 , а затем его растворения в избытке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в результате образования комплексного иона $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$:



При нагревании подкисленного уксусной кислотой тиосульфатного комплекса $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ он разлагается с выделением черного осадка сульфида свинца PbS.

Контрольные вопросы и задачи

1. Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: $^{10}_5\text{B}$ и $^{11}_5\text{B}$. Относительная атомная масса бора равна 10,81. Определите молярную долю каждого изотопа бора.
2. Какое количество бора можно получить из 19,1 кг буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$?
3. Объясните различное действие избытка гидроксида аммония и гидроксида натрия на раствор сульфата алюминия.
4. Какое вещество выпадет в осадок при растворении в воде соли: а) сульфида алюминия; б) карбоната алюминия. Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
5. Посредством каких реакций можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{KAlO}_2 \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}$
б) $\text{Pb} \rightarrow \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$
6. Какую массу раствора гидроксида натрия (массовая доля 0,25) нужно добавить к раствору хлорида олова (II), содержащего 18,96 г SnCl_2 , чтобы полностью растворить первоначально выпавший осадок?
7. Напишите уравнения реакций взаимодействия олова с разбавленными и концентрированными кислотами HCl, H_2SO_4 , HNO_3 .
8. Напишите уравнения реакций взаимодействия свинца с разбавленными и концентрированными кислотами HCl, H_2SO_4 , HNO_3 .

9. Определите значение эквивалентного и формульного количества (моль) пероксида водорода, вступившего в реакцию с 9,57 г оксида свинца (IV) в азотнокислой среде. Какой объем газа выделится при этом (условия нормальные)?

10. При взаимодействии сурика $\text{Pb}^{\text{II}}_2\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$ с избытком азотной кислоты образуется твердый оксид свинца (IV) в количестве 0,05 моль, а катионы свинца (II) переходят в раствор. Определите количество моль и массу свинца (II) в растворе.

Работа № 9. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы: изучение влияния различных факторов на смещение химического равновесия в гомогенной среде.

Теоретическая часть

Химическое равновесие устанавливается в реагирующей системе, между компонентами которой осуществляется обратимая реакция, протекающая как в прямом, т.е. от реагентов к продуктам, так и обратном направлении. Вследствие обратимости реакции до конца не идут, и с течением времени скорость прямой реакции уменьшается, а обратной увеличивается. Когда обе скорости сравниваются, в системе установится химическое равновесие – концентрации реагирующих веществ становятся вполне определенными и постоянными при условии, что давление и температура в системе остаются неизменными.

Равновесие в обратимых химических реакциях описывается *законом действующих масс*: *отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, к произведению равновесных концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная (при $T = \text{const}$)*. Эта постоянная величина называется *константой равновесия* K .

Для обратимой гомогенной реакции: $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_D D + \nu_F F$, где ν_A , ν_B , ν_D , ν_F стехиометрические коэффициенты, константа равновесия может быть выражена в виде отношения *равновесных молярных концентраций* реагирующих веществ – K_c , *равновесных парциальных давлений* – K_p , *равновесных молярных долей* – K_x :

$$K_c = \frac{[D]^{\nu_D} \cdot [F]^{\nu_F}}{[A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B}}; \quad K_p = \frac{p_D^{\nu_D} \cdot p_F^{\nu_F}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}}; \quad K_x = \frac{X_D^{\nu_D} \cdot X_F^{\nu_F}}{X_A^{\nu_A} \cdot X_B^{\nu_B}} \quad (1)$$

Между константами равновесия K_c , K_p и K_x для реакции, в которой участвуют идеальные газы, можно установить связь, используя уравнение Менделеева – Клапейрона для одного моля газа $pV = RT$ и закон Дальтона $p_i = X_i p_0$ (где p_i – парциальное давление i -ого газа, p_0 – общее давление в системе, X_i – молярная доля i -ого газа),:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta v} \quad \text{и} \quad K_p = K_x p_0^{\Delta v} \quad (2),$$

где $\Delta v = (v_D + v_F) - (v_A + v_B)$

Константы K_p , K_c и K_x численно равны, если $\Delta v = 0$.

Константы K_p и K_c для идеальной газовой смеси зависят только от температуры, константа K_x зависит также от давления.

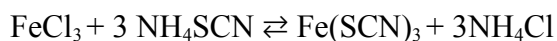
Стандартная константа равновесия K_p^0 может быть вычислена из стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{298}^\circ = -RT \ln K_p^0 \quad (3)$$

Смещение равновесия в системе определяется в соответствии с *принципом Ле-Шателье*: если на систему, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия, оказывать внешнее воздействие (изменять концентрацию, температуру, давление), то в системе самопроизвольно возникают процессы, стремящиеся ослабить произведенное воздействие.

Практическая часть

Опыт 1. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия изучается на реакции между хлоридом железа (III) FeCl_3 и тиоцианатом (или роданидом) аммония NH_4SCN :



Тиоцианат железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ имеет кроваво-красную окраску, по изменению которой можно судить о смещении равновесия. Налейте в пробирку (примерно $\frac{1}{4}$ объема) *разбавленного* раствора FeCl_3 и прибавьте равный объем *разбавленного* раствора NH_4SCN . Образующийся раствор должен иметь окраску разбавленного чая. Полученный раствор разлейте на четыре пробирки. В первую пробирку внесите 2-3 капли *концентрированного* раствора FeCl_3 , во вторую - 2-3 капли *концентрированного* раствора NH_4SCN , в третью – немного кристаллов NH_4Cl , четвертую пробирку оставьте для сравнения. Результаты опыта внесите в табл. 1.

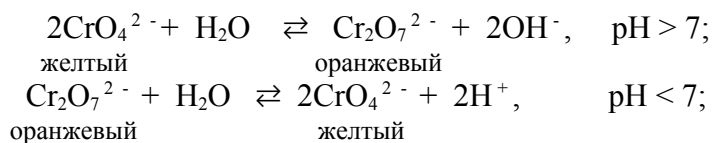
Таблица 1

Экспериментальные данные

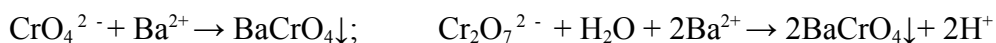
№ пробирки	Добавляемое вещество	Изменение окраски	Изменение равновесной концентрации в растворе (увеличивается или уменьшается)				Направление смещения равновесия
			FeCl_3	NH_4SCN	$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	NH_4Cl	
1 (контрольная)	-	Светло-красная	равн	равн	равн	равн	Установившееся равновесие
2	FeCl_3 , конц						
3	NH_4SCN , конц						
4	NH_4Cl , крист						

Объясните результаты опыта на основании принципа Ле-Шателье. Напишите выражение константы равновесия K_c изучаемой реакции.

Опыт 2. Влияние среды на смещение положения химического равновесия. Изучение влияния кислотности среды на положение химического равновесия проводится на примере взаимного превращения хромат – и дихромат – ионов:



Хромат-ионы CrO_4^{2-} – устойчивы в нейтральных и щелочных средах, дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – в кислотных средах. Равновесие между хромат- и дихромат-ионами легко смещается при изменении концентрации ионов водорода или введении веществ, образующих малорастворимые соединения с этими ионами. В две ячейки капельного планшета внесите по 1-2 капли растворов K_2CrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. К раствору хромата калия добавьте каплю раствора серной кислоты, а к раствору дихромата калия – каплю раствора щелочи. Отметьте изменение окраски растворов. Объясните результаты опыта на основании принципа Ле-Шателье. Укажите, в каких средах устойчивы хромат- и в каких – дихромат-ионы. Напишите уравнения реакций в молекулярной форме. В обе ячейки добавьте по 2-3 капли раствора BaCl_2 . Опишите происходящие изменения. В обоих случаях выпадает один и тот же осадок малорастворимого хромата бария BaCrO_4 , произведение растворимости которого равно $\text{ПР} = 2,4 \cdot 10^{-10}$.

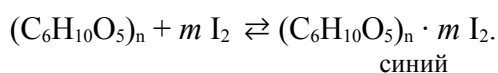


Напишите уравнения реакций в молекулярной форме.

Опыт 3. Влияние температуры на смещение положения равновесия

а) Приготовьте раствор тиоцианата железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, смешав в пробирке равные объемы разбавленных растворов FeCl_3 и NH_4SCN (см. опыт 1). Осторожно нагрейте пробирку в пламени газовой горелки, не доводя до кипения. Обратите внимание на изменение окраски раствора. Укажите, с каким тепловым эффектом протекает прямая реакция. Объясните на основании принципа Ле-Шателье смещение положения равновесия при нагревании. Напишите уравнение реакции в молекулярной форме.

б) В пробирку налейте 4 – 5 мл водного раствора йода, добавьте 2 – 3 капли раствора крахмала или опустите индикаторную бумажку, пропитанную крахмальным клейстером. Крахмал, состав которого можно выразить формулой $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, образует с иодом соединение включения по обратимой реакции:



Осторожно нагрейте пробирку в пламени газовой горелки, не доводя до кипения. Отметьте произошедшие изменения. Охладите нагретую пробирку сначала на воздухе, а затем под струей холодной водопроводной воды. Отметьте изменения. Укажите, с каким тепловым эффектом протекают прямая и обратная реакции. Объясните причину изменения окраски раствора при нагревании и охлаждении на основании принципа Ле-Шателье.

Примеры решения задач

Пример 1. В гомогенной системе $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ при $T=300\text{K}$ установилось равновесие при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{CO}_2] = 0,02$; $[\text{CO}] = 0,06$; $[\text{O}_2] = 0,03$. Определите константы равновесия K_c и K_p .

Решение. В соответствии с законом действующих масс (1) константа равновесия K_c

записывается в виде: $K_c = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2} = \frac{0,06^2 \cdot 0,03}{0,02^2} = 0,27$ моль/л. Константа равновесия

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} = 0,27 \cdot (8,314 \cdot 300)^{2+1-2} = 673,11 \text{ Па}.$$

Пример 2. При некоторой температуре в гомогенной системе $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ равновесная концентрация кислорода составила 0,2 моль/л, константа равновесия $K_c = 12,8$ моль/л. Определите начальную концентрацию углекислого газа, считая, что исходная смесь состояла только из CO_2 .

Решение. В ходе реакции концентрация CO_2 уменьшается, концентрации CO и O_2 – увеличиваются.

Обозначим:	2CO_2	\rightleftharpoons	2CO	+	O_2
исходные концентрации (моль/л):	$C_0(\text{CO}_2)$		$C_0(\text{CO}) = 0$		$C_0(\text{O}_2) = 0$
изменение концентраций (моль/л):	$-\Delta C(\text{CO}_2)$		$+\Delta C(\text{CO})$		$+\Delta C(\text{O}_2)$
равновесные концентрации (моль/л):	$[\text{CO}_2]$		$[\text{CO}]$		$[\text{O}_2]$

Изменения концентраций реагентов, определяемые как $\Delta C(\text{CO}_2) = C_0(\text{CO}_2) - [\text{CO}_2]$, $\Delta C(\text{CO}) = C_0(\text{CO}) + [\text{CO}] = [\text{CO}]$, $\Delta C(\text{O}_2) = C_0(\text{O}_2) + [\text{O}_2] = [\text{O}_2]$, взаимосвязаны стехиометрическим уравнением реакции и законом сохранения:

$$\frac{\Delta C(\text{CO}_2)}{\nu(\text{CO}_2)} = \frac{\Delta C(\text{CO})}{\nu(\text{CO})} = \frac{\Delta C(\text{O}_2)}{\nu(\text{O}_2)} = \text{const}$$

$$\text{или} \quad \frac{\Delta C(\text{CO}_2)}{2} = \frac{\Delta C(\text{CO})}{2} = \frac{\Delta C(\text{O}_2)}{1}.$$

Откуда $\Delta C(\text{CO}_2) = 2\Delta C(\text{O}_2) = 2[\text{O}_2]$; $\Delta C(\text{CO}) = 2\Delta C(\text{O}_2) = 2[\text{O}_2]$, $\Delta C(\text{O}_2) = [\text{O}_2]$.

Равновесная концентрация $[\text{CO}] = \Delta C(\text{CO}) = 2[\text{O}_2]$, т.к. исходная смесь не содержала CO .

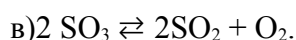
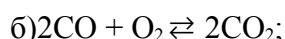
Равновесную концентрацию CO_2 находим из выражения константы равновесия (см.

пример 1): $[CO_2] = \sqrt{\frac{[CO]^2 [O_2]}{K_c}}$. Исходная концентрация CO_2 определяется как сумма:

$$C_0(CO_2) = 2[O_2] + [CO_2] = 2[O_2] + \sqrt{\frac{[CO]^2 [O_2]}{K_c}} = 2 \cdot 0,2 + \sqrt{\frac{(2 \cdot 0,2)^2 \cdot 0,2}{12,8}} = 0,45 \text{ моль/л}$$

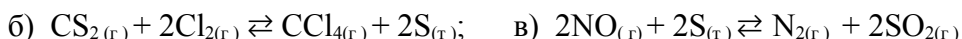
Контрольные вопросы и задачи

1. В гомогенных химических системах установилось состояние равновесия при постоянных параметрах V, T :



На основании закона действующих масс составьте выражение константы равновесия K_c .

2. В гетерогенных химических системах равновесие установилось при постоянных параметрах p, T : а) $TiO_{2(г)} + 2C_{(г)} + 2Cl_{2(г)} \rightleftharpoons TiCl_{4(г)} + 2CO_{(г)}$;



На основании закона действующих масс составьте выражение константы равновесия K_p .

3. Выразите константу равновесия K_c реакции $2C_{(к)} + O_{2(г)} + 2Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 2CCl_2O_{(г)}$ через константы равновесия следующих реакций:



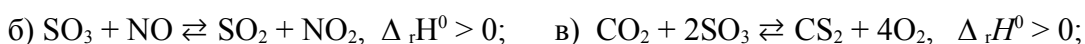
4. Какие воздействия на систему: $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(г)} + Q$ приведут к смещению равновесия влево: а) повышение давления в системе; б) понижение давления в системе; в) повышение температуры; г) понижение температуры; д) применение катализатора. Напишите выражение константы равновесия K_p .

5. В сосуд емкостью 0,2 л поместили 0,025 г водорода и 5 г йода. После установления равновесия в сосуде обнаружено 1,28 г йодистого водорода. Рассчитайте константу равновесия реакции K_c .

6. Известны значения константы равновесия реакции $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ для трех температур: $K_{c,1} = 3,2 \cdot 10^{16}$ ($T_1 = 300$ K); $K_{c,2} = 2,5 \cdot 10^8$ ($T_2 = 600$ K); $K_{c,3} = 5,5 \cdot 10^5$ ($T_3 = 900$ K). Определите знак теплового эффекта реакции для интервала температур (300 – 900) K.

7. В реактор объемом 10 л для проведения реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ введены 2 моль SO_2 и 1,5 л O_2 . К моменту наступления равновесия концентрация SO_2 уменьшилась на 1,5 моль. Определите константу равновесия K_c .

8. Предложите оптимальное изменение одновременно температуры и давления для увеличения выхода продуктов в гомогенных реакциях: а) $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$, $\Delta_r H^0 < 0$;



9. При синтезе фосгена COCl_2 по реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ в системе установилось равновесие при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{CO}] = 0,15$; $[\text{Cl}_2] = 0,2$; $[\text{COCl}_2] = 0,25$. Рассчитайте константу равновесия K_c реакции и исходные концентрации CO и Cl_2 , приняв, что исходная смесь содержала 0,05 моль COCl_2 .

10. В гетерогенной системе $\text{CuO}_{(т)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ установилось равновесие при концентрации каждого газообразного вещества 0,8 моль/л. В систему вводят при постоянной температуре дополнительно 2 моль водорода, что приводит к нарушению равновесия. Определите новые значения равновесных концентраций газообразных веществ.

Работа № 10. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. КАТАЛИЗ

Цель работы: изучение влияния различных факторов (концентрации, температуры, катализатора, площади поверхности раздела фаз) на скорость химической реакции.

Теоретическая часть

Под *скоростью реакции* понимается изменение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции в единицу времени при условии постоянства объема реагирующей системы.

Скорость реакции определяют по конкретному компоненту, различают скорость

среднюю $\bar{r} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$ и *истинную* (или мгновенную) $r = \pm \frac{dC}{dt}$. Т.к. скорость реакции

положительная величина, то в выражении используют знак плюс, если скорость определяется по продукту реакции, и знак минус, если скорость определяется по реагенту.

Размерность скорости реакции – [моль/(л·с)], [моль/(л·мин)], [кмоль/(м³·ч)] и т.д.

Скорость реакции зависит от природы реагентов, их концентрации, температуры системы, наличия катализатора и др. Если реакция протекает на границе раздела фаз (жидкость / твердое; жидкость / газ; твердое / газ), то скорость реакции будет зависеть от площади поверхности раздела фаз и способа ее обработки.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики (или законом действующих масс): *скорость реакции при*

постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.

Для обратимой гомогенной реакции: $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_D D + \nu_F F$,

скорость реакции по компоненту А можно выразить следующим уравнением:

$$r = - \frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \cdot C_B^m \quad (1),$$

в котором C_A и C_B – текущие концентрации компонентов А и В, n и m - показатели степени при концентрациях являются частными порядками реакции по данным реагентам, k -коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*.

Константа скорости химической реакции k численно равна скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице (1 моль/л).

Размерность константы скорости химической реакции k определяется общим порядком реакции: $[k] = [t]^{-1} \cdot [C]^{1-p}$.

Общий порядок реакции p определяется как алгебраическая сумма показателей степеней при концентрациях реагентов:

$$p = n + m \quad (2)$$

Для *элементарной реакции*, осуществляемой в одну стадию, частные порядки реакции численно равны стехиометрическим коэффициентам.

Частные порядки реакции определяют опытным путем.

По методу Вант-Гоффа для определения порядка реакции по веществу А проводят несколько экспериментов при различных начальных концентрациях вещества А и постоянной начальной концентрации вещества В. Если измерены скорости реакции r_A по компоненту А при различных концентрациях C_A , то в координатах ($\lg r_A - \lg C_A$) получим прямую линию, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции по веществу А. Аналогично определяется порядок реакции по компоненту В.

Графическое определение порядка реакции можно заменить расчетным, если известны скорости при двух концентрациях вещества:

$$r_{A,1} = k' \cdot (C_A)_1^n \quad \text{и} \quad r_{A,2} = k' \cdot (C_A)_2^n$$

Возьмем отношение этих скоростей и прологарифмируем

$$\ln \left(\frac{r_{A,1}}{r_{A,2}} \right) = n \ln \left(\frac{(C_A)_1}{(C_A)_2} \right), \quad \text{откуда} \quad n = \frac{\ln \left(\frac{r_{A,1}}{r_{A,2}} \right)}{\ln \left(\frac{(C_A)_1}{(C_A)_2} \right)} \quad (3)$$

Зависимость скорости реакции от температуры устанавливает эмпирическое правило Вант-Гоффа - при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2 - 4 раза.

Коэффициент

$$\gamma = \frac{r_{T+10}}{r_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (4)$$

называется температурным коэффициентом скорости реакции.

Правило Вант-Гоффа является приближенным. Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры определяет уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5),$$

в котором E_a - энергия активации, T - абсолютная температура, R - универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·К), k_0 - предэкспоненциальный множитель, мало зависящий от температуры.

Уравнение Аррениуса часто представляют в логарифмической форме:

$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$, удобной для графического определения энергии активации. Зная константу скорости при нескольких температурах, по тангенсу угла наклона прямой в координатах ($\ln k - 1/T$) определяют энергию активации: $\operatorname{tg} \alpha = (-E_a/R)$.

Энергию активации можно также оценить расчетным путем, используя уравнение Аррениуса для двух значений температур, при которых известны константы скорости.

Скорость гетерогенной химической реакции определяется изменением поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), участвующих в реакции, за единицу времени:

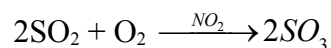
$$r = \pm d C_s / d t \quad (6),$$

где C_s - поверхностная концентрация вещества, (моль/м² или моль/см²). В кинетическое уравнение гетерогенной реакции не входят концентрации веществ в твердом состоянии, если они реагируют лишь с поверхности и, следовательно, их концентрация считается постоянной. Например, в реакции $\text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(т)}$ соударения могут происходить только на поверхности раздела фаз. В этом случае в выражение скорости реакции будет входить только поверхностная концентрация $[\text{CO}_2]_s$: $r = k [\text{CO}_2]_s$ (7)

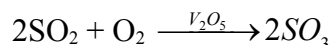
Катализом называют явление изменения скорости химической реакции под влиянием катализаторов – веществ, участвующих в реакции, но остающихся химически неизменными после ее завершения.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, а при гетерогенном

катализе - в разных фазах. Примером гомогенной каталитической реакции, в которой все участники находятся в газообразном состоянии, является окисление оксида серы (IV) кислородом в присутствии оксида азота (IV):



Примером гетерогенного каталитического процесса является та же реакция окисления оксида серы (IV) кислородом, но в присутствии твердого оксида ванадия (V):



Наибольшее практическое значение имеют каталитические реакции, в которых катализатор находится в твердой фазе, а реагенты – в жидкой или газообразной.

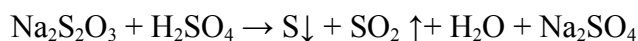
Механизм действия как гомогенного, так и гетерогенного катализатора заключается в том, что он образует с реагирующими веществами промежуточный комплекс, который затем разрушается с образованием продуктов реакции, а сам катализатор регенерируется. Основной причиной увеличения скорости реакции в катализе является снижение энергии активации реакции $E_{\text{акт}}$. Катализатор не влияет на положение химического равновесия. Он в одинаковой степени изменяет константы скорости прямой и обратной реакций и только ускоряет наступление равновесия.

Скорость каталитической реакции, как правило, пропорциональна концентрации катализатора (гомогенный катализ) или площади поверхности катализатора (гетерогенный катализ).

Практическая часть

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции при постоянной температуре.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучается на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серной кислоты:



при различных концентрациях $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Эта реакция сопровождается выделением коллоидной серы, что приводит к помутнению раствора. Скорость реакции оценивается временем от начала сливания растворов до появления одинакового количества серы, которое обуславливает одинаковую степень мутности раствора. Так как степень мутности зависит от толщины слоя раствора, то все опыты следует проводить в одном и том же стакане, чтобы толщина слоя была одной и той же во всех экспериментах. В начале опыта под стакан с раствором, в котором будет проводиться опыт, подкладывается лист линованной бумаги, линии которой четко просматриваются через прозрачный раствор. После добавления раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствор начинает мутнеть. Момент исчезновения из

поля зрения линий на бумаге соответствует выделению одного и того же количества серы и может считаться условным концом реакции.

1. Налейте в стакан, предназначенный для H_2SO_4 , 10 мл раствора кислоты. В другой стакан, предназначенный для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, налейте 10 мл раствора тиосульфата натрия и 20 мл дистиллированной воды. Общий объем раствора 40 мл. Третий стакан используйте как реакционный сосуд, в который одновременно слейте растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 и засекайте время с момента смешивания до появления определенной мутности раствора.

2. Дважды повторите опыт, увеличивая объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сначала до 20 мл, затем до 30 мл, соответственно уменьшая объем воды, при этом общий объем раствора остается равным 40 мл. Данные занесите в таблицу 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные

№ опыта	Объем растворов, мл			Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л	Время реакции, τ , с	Величина, пропорциональная скорости, $r=100/\tau$
	H_2SO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O			
1	10	10	20	0,016		
2	10	20	10	0,032		
3	10	30	0	0,048		

3. Постройте график зависимости скорости реакции r от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

4. Определите порядок реакции по серноватистокислому натрию (метод Вант-Гоффа) (3)

$$n_1 = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)}; \quad n_2 = \frac{\ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)}{\ln\left(\frac{C_3}{C_2}\right)};$$

$$n_{\text{средн}} = \frac{n_1 + n_2}{2}$$

5. Напишите кинетическое уравнение реакции.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции. Влияние температуры на скорость изучается также на реакции тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и серной кислоты.

1. Налейте в стакан, предназначенный для H_2SO_4 , 20 мл раствора кислоты. В другой стакан, предназначенный для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, налейте 20 мл раствора тиосульфата натрия. Общий объем раствора 40 мл. Измерьте температуру одного из растворов (предварительно ополоснув термометр). В третий стакан одновременно слейте растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 и засекайте время с момента смешивания до появления определенной мутности раствора;.

2. Повторите эксперимент, нагрев исходные растворы на 10 градусов выше температуры первого эксперимента. Для этого оба стаканчика с растворами поместите *одновременно* на крышку горячей водяной бани. В одном из стаканчиков периодически измеряйте температуру (не оставляя термометр в стакане). По достижении требуемой температуры быстро смешайте растворы и отметьте по часам условную продолжительность реакции.

3. Повторите эксперимент, повысив температуру обоих растворов на 20 градусов выше начальной. Результаты запишите в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные

Опыт	t, °C	Объем растворов, мл		Время реакции, τ, с	Величина, пропорциональная скорости, $r=100/\tau$	Температурный коэффициент, γ	Энергия активации, E_a , кДж/моль
		H ₂ SO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃				
1	t	20	20				
2	t+10	20	20				
3	t+20	20	20				

4. Постройте график зависимости скорости реакции r от температуры t .

5. По полученным данным рассчитайте температурный коэффициент Вант-Гоффа γ

для данной реакции: $\gamma_1 = \frac{r_2}{r_1}; \gamma_2 = \frac{r_3}{r_2}; \gamma_{cp} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$

6. Оцените энергию активации реакции по уравнению:

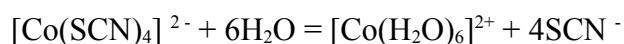
$$E_A = \frac{R T_1 T_3 \ln\left(\frac{r_3}{r_1}\right)}{T_3 - T_1}.$$

Опыт 3. Получение тетратиоцианатокобальтата аммония твердофазной реакцией.

Смешайте в сухой ступке несколько кристаллов хлорида кобальта (II) (CoCl₂) и тиоцианата (роданида) аммония NH₄SCN. Разотрите кристаллы пестиком, обратите внимание на появление синей окраски по мере растирания смеси в результате образования комплексного соединения тетратиоцианатокобальтата аммония:



К полученной смеси при перемешивании прибавьте по каплям дистиллированной воды до перехода синей окраски в розовую в результате образования аквакомплекса кобальта (II):



Опыт 4. Гетерогенная каталитическая реакция разложения пероксида водорода. В

три пробирки налейте по 3-5 мл раствора пероксида водорода. В одну пробирку добавьте немного (на кончике шпателя) порошка диоксида марганца MnO₂, в другую – столько же

диоксида свинца PbO_2 , третью – оставьте для сравнения. Сравните скорости разложения пероксида водорода по интенсивности выделения пузырьков газа. Напишите уравнение реакции. Укажите, какой катализатор является более эффективным.

Примеры решения задач

Пример 1. Некоторая элементарная реакция протекает по уравнению $2\text{A}_{(г)} + \text{B}_{(г)} \rightarrow \text{F}_{(г)}$. Константа скорости реакции равна $0,3 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации реагентов равны ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) $C_{\text{A},0} = 0,04$, $C_{\text{B},0} = 0,06$. Определите скорость реакции к моменту времени, когда концентрация вещества А уменьшится на $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Во сколько раз изменилась скорость реакции?

Решение. Элементарная реакция протекает в одну стадию, и ее кинетическое уравнение в соответствии с законом действующих масс записывается в виде: $r = kC_{\text{A}}^2 \cdot C_{\text{B}}$. Начальная скорость реакции равна $r_0 = 0,3 \cdot 0,04^2 \cdot 0,06 = 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость реакции через некоторое время t : $r_t = 0,3 \cdot (0,04 - 0,02)^2 \cdot (0,06 - \frac{0,04 - 0,02}{2}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Скорость реакции уменьшилась в 4,8 раза.

Пример 2. Для какой из реакций: 1) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ и энергией активации E_a' или 2) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ и энергией активации E_a'' одинаковое повышение температуры ΔT ($T_2 > T_1$) увеличивает скорость реакции в большей степени, если $E_a'' > E_a'$?

Решение. При постоянстве концентраций реагирующих веществ зависимость скорости реакции от температуры определяется зависимостью константы скорости и выражается уравнением Аррениуса: $k = k_0 \exp[-E_a/(RT)]$ или $\ln k = \ln k_0 - (E_a/R) \cdot (1/T)$.

Тогда для первой реакции запишем:

$$\ln k_{T_1}' = \ln k_0 - (E_a' / R) \cdot (1/T_1); \quad \ln k_{T_2}' = \ln k_0 - (E_a' / R) \cdot (1/T_2);$$

$$\ln k_{T_2}' - \ln k_{T_1}' = (E_a' / R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) = E_a' (T_2 - T_1) / (RT_1 T_2).$$

Аналогично для второй реакции получим:

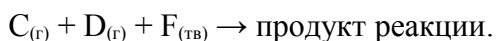
$$\ln k_{T_2}'' - \ln k_{T_1}'' = E_a'' (T_2 - T_1) / (RT_1 T_2).$$

Т.к. $E_a'' > E_a'$ и $T_2 > T_1$, то $E_a'' (T_2 - T_1) / (RT_1 T_2) > E_a' (T_2 - T_1) / (RT_1 T_2)$,

т.е. $\ln[k_{T_2}'' / k_{T_1}''] > \ln[k_{T_2}' / k_{T_1}']$, откуда $k_{T_2}'' / k_{T_1}'' > k_{T_2}' / k_{T_1}'$, т.е. константа скорости реакции с большей энергией активации увеличивается в большей степени при повышении температуры, чем константа скорости реакции с меньшей энергией активации.

Контрольные вопросы и задачи

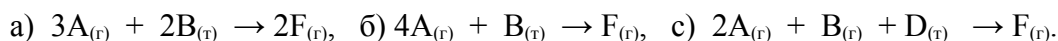
1. Реакция протекает в одну стадию по уравнению:



Определите порядок реакции по веществу D, если при увеличении концентрации вещества D в 3 раза, скорость реакции увеличилась в 27 раз (при постоянстве других концентраций).

2. В реакторе объемом 8 л протекает реакция $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} \rightarrow CO_{2(r)} + H_{2(r)}$. Начальные количества веществ составляли $n_0(CO) = 1,4$ моль, $n_0(H_2O) = 1,0$ моль. Через 20 минут после начала реакции прореагировало 30% начального количества паров воды. Рассчитайте концентрации (C_i , моль/л) всех участников реакции к этому моменту.

3. При увеличении давления в системе в 4 раза скорость какой из приведенных элементарных реакций увеличится в 64 раза?



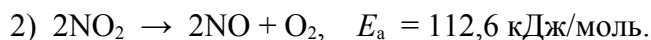
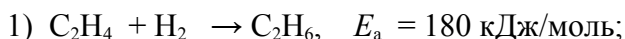
4. При температуре $t_1 = 80^\circ C$ реакция протекает в течении 135 мин, при $t_2 = 110^\circ C$ - 15 мин. Определите температурный коэффициент γ .

5. В какой из следующих элементарных реакций одновременное уменьшение давления в 2 раза и увеличение температуры на 30 K наиболее резко повлияет на скорость реакции: а) $2A_{(r)} + B_{(r)} + D_{(r)} \rightarrow F_{(r)}$, $\gamma = 2$; б) $A_{(r)} + 3B_{(r)} + 2D_{(r)} \rightarrow F_{(r)}$, $\gamma = 3$.

6. При авариях на АЭС появляется изотоп иода $^{131}_{53}I$, период полураспада которого составляет 8 суток. Сколько потребуется времени, чтобы активность радионуклида составила 25% от первоначальной?

7. Рассчитайте энергию активации (кДж/моль) реакции, скорость которой удваивается при увеличении температуры от 1000K до 1010K.

8. В какой из следующих реакций увеличение температуры наиболее резко повлияет на скорость реакции (все вещества газы):



9. Одной из реакций, протекающих на катализаторе нейтрализаторов выхлопных газов, может быть взаимодействие NO_2 и CO по реакции: $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$. Если при замене катализатора энергия активации при $T = 700K$ снизилась на 92 кДж/моль, то во сколько раз возросла скорость реакции?

10. В аптеках продаются разбавленные водные растворы пероксида водорода, которые могут храниться довольно длительное время. При обработке свежей раны реакция разложения пероксида водорода: $2H_2O_{2(p)} \rightarrow 2H_2O_{(ж)} + O_2$ протекает очень быстро. Как вы объясните ускорение реакции в свежей ране?

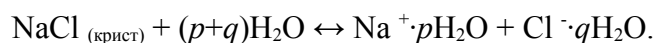
Работа № 11. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: изучение процессов, протекающих в водных растворах электролитов: электрической проводимости, электролитической диссоциации, растворимости малорастворимых электролитов, гидролиза солей.

Теоретическая часть

Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. При попадании электролитов в полярный растворитель происходит *электролитическая диссоциация*, вызываемая взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворяемого вещества.

В водных растворах образуются гидратированные положительно заряженные *катионы* и отрицательно заряженные *анионы*:



В растворах электролитов ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам - электрический ток. Мерой способности вещества проводить электрический ток является *электрическая проводимость* - величина, обратная электрическому сопротивлению системы.

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электрической проводимостью* σ , под которой понимается проводимость раствора электролита, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими поверхность в 1 см^2 и расположенными на расстоянии 1 см друг от друга ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Удельная проводимость изменяется с изменением концентрации растворов немонотонно - сначала увеличивается, достигает максимума, затем уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации. Положение максимума зависит от природы электролита и температуры.

По способности к электролитической диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные и слабые. Количественной характеристикой электролитической диссоциации служит *степень диссоциации* α , равная отношению числа диссоциированных

молекул $N_{\text{дисс}}$ к исходному числу молекул электролита в растворе $N_{\text{исх}}$:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{исх}}} \quad (1).$$

Сильные электролиты - вещества, в растворе практически полностью диссоциированные на ионы ($\alpha \approx 1$). *Слабые электролиты* - вещества, степень диссоциации которых $\alpha \ll 1$. Сильными электролитами являются кислоты - азотная HNO_3 , хлорная HClO_4 , марганцовая HMnO_4 , серная H_2SO_4 , галогенводородные кислоты - HCl ,

HBr, HI; гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов - LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂; а также большинство солей.

Процесс электролитической диссоциации молекулы электролита $K_m A_n$ на ионы:

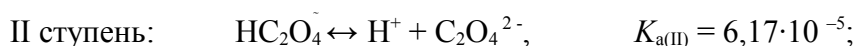
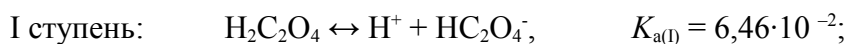


можно выразить для *слабых электролитов концентрационной константой диссоциации* $K_{d,c}$ (2); для *сильных электролитов - константой диссоциации* $K_{d,a}$ (3), вычисляемой по равновесным активностям a_i соответствующих частиц:

$$K_{d,c} = \frac{C_+^m \cdot C_-^n}{C_{K_m A_n}} \quad (2); \quad K_{d,a} = \frac{a_+^m \cdot a_-^n}{a_{K_m A_n}} \quad (3)$$

Константу равновесия процесса диссоциации слабой кислоты принято обозначать K_a (от английского слова *acid* - кислота) и слабого основания - K_b (*base* - основание).

Многоосновные слабые кислоты и многокислотные слабые основания диссоциируют ступенчато и обратимо. Например, процесс диссоциации щавелевой кислоты протекает следующим образом:



Слабые электролиты диссоциируют преимущественно по первой ступени.

В случае *разбавленных растворов сильных электролитов* можно считать, что их диссоциация происходит практически полностью.

Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель среды pH.

Вода – очень слабый электролит ($\alpha \approx 10^{-9}$), ее диссоциацию можно представить упрощенным уравнением: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ и охарактеризовать *ионным произведением воды*, которое при $T = 298K$ составляет: $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$, при $T=100^\circ C$ $K_w = 6 \cdot 10^{-13}$. Ионное произведение воды K_w согласно закону действующих масс не зависит от концентрации ионов H^+ и OH^- : при изменении концентрации одного иона изменяется концентрация другого иона, а их произведение сохраняет постоянное значение.

Для удобства пользования концентрации H^+ и OH^- выражают через отрицательные значения их логарифмов: *водородный показатель* $pH = -\lg[H^+]$ и *гидроксидный показатель* $pOH = -\lg[OH^-]$. Т.к. $[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$, то $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$, откуда $pH + pOH = 14$.

В *нейтральной* среде $[H^+] = [OH^-]$ и $pH = 7$; в *кислотной* среде $[H^+] > [OH^-]$, следовательно, $pH < 7$, а $pOH > 7$; в *щелочной* - $[H^+] < [OH^-]$, поэтому $pH > 7$, а $pOH < 7$.

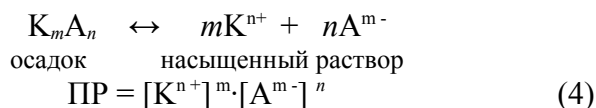
Существуют различные методы определения концентрации ионов водорода в электролите. Один из простейших основан на использовании кислотно-основных индикаторов, которые изменяют свою окраску в узком интервале значений pH.

В таблице 1 приведена окраска, которую приобретает универсальный индикатор «РКС» при различных значениях pH в пределах от 1 до 10.

Таблица 1

pH	Окраска	pH	Цвет	pH	Цвет	pH	Цвет
1	Малиновая	4	Желто-оранжевая	7	Желто-зеленая	10	Серовато-синяя
2	Розово-оранжевая	5	Желтая	8	Зеленая		
3	Оранжевая	6	Зеленовато-желтая	9	Сине-зеленая		

Растворимость труднорастворимых сильных электролитов. Произведение растворимости. Понятие произведения растворимости относится к насыщенным растворам труднорастворимых электролитов. Большинство труднорастворимых электролитов в очень разбавленных растворах диссоциируют полностью, т.е. их можно рассматривать как сильные электролиты. В гетерогенной системе «труднорастворимый электролит – насыщенный раствор» устанавливается равновесие, которое описывается с учетом постоянства концентрации твердой фазы константой, называемой *произведением растворимости* ПР. Для электролита K_mA_n :



Чем меньше значение ПР, тем хуже растворяется соединение. При внесении в раствор при неизменной температуре избытка ионов K^{n+} или A^{m-} величина ПР остается постоянной, при этом происходит смещение положения равновесия в ту или иную сторону в соответствии с принципом Ле Шателье.

Условием образования осадка является превышение величины произведения концентраций ионов над величиной произведения растворимости $[K^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n > \text{ПР}$.

Если произведение концентраций ионов в растворе меньше ПР, то электролит будет растворяться до тех пор, пока произведение концентраций его ионов не сравняется со значением ПР.

Реакции в растворах электролитов осуществляются между ионами. В электролитах протекают *реакции обмена*, самопроизвольно идущие в направлении образования слабого или малорастворимого электролита, выпадающего в осадок или переходящего в газовую фазу, и *окислительно-восстановительные реакции*.

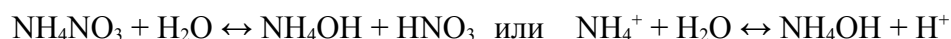
Гидролиз солей - обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате которого образуется слабый электролит и нарушается равновесие электролитической диссоциации воды.

Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами (например, NaCl, K₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и т.п.), гидролизу не подвергаются. Равновесие диссоциации воды в присутствии таких солей практически не нарушается, растворы имеют pH ≈ 7.

Различают три случая гидролиза солей:

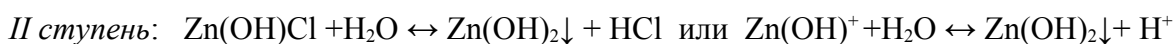
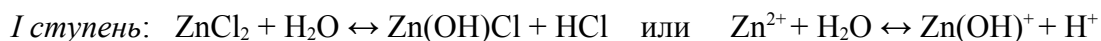
1. *Гидролиз по катиону* характерен для солей, образованных катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (например, NH₄NO₃, ZnCl₂, CuSO₄, и т.п.):

а) если катион однозарядный, гидролиз протекает в одну стадию:



Избыток ионов водорода обуславливает кислотную среду раствора (pH < 7).

б) если катион многозарядный, гидролиз протекает ступенчато:



Как правило, гидролиз протекает по I ступени.

2. *Гидролиз по аниону* - для солей, образованных катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (например, CH₃COOK, KCN, K₂CO₃, Na₃PO₄, и др.):

а) если анион однозарядный, гидролиз протекает в одну стадию:



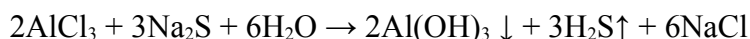
Избыток ионов OH⁻ обуславливает щелочную среду (pH > 7).

б) если анион многозарядный, гидролиз протекает ступенчато:



Как правило, гидролиз протекает по I ступени.

3. *Гидролиз по катиону и аниону* происходит при смешении растворов солей слабого основания и слабой кислоты, при этом соль полностью разлагается на основание и кислоту:



Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой (Al₂S₃, NH₄CH₃COO и т.п.), в водном растворе подвергаются полному разложению в результате гидролиза и не могут быть выделены из раствора.

Количественными характеристиками гидролиза являются константа и степень гидролиза.

Константы гидролиза для солей, гидролизующихся в одну стадию, рассчитываются по уравнениям:

$$K_r = \frac{K_w}{K_a} \quad (5) \quad , \quad K_r = \frac{K_w}{K_b} \quad (6) ;$$

в две стадии – по уравнениям:

$$K_{r(I)} = \frac{K_w}{K_{a(II)}} \quad (7), \quad K_{r(I)} = \frac{K_w}{K_{b(II)}} \quad (8);$$

$$K_{r(II)} = \frac{K_w}{K_{a(I)}} \quad (9), \quad K_{r(II)} = \frac{K_w}{K_{b(I)}} \quad (10)$$

Степень гидролиза h связана с константой гидролиза уравнением:

$$K_r = \frac{h^2}{1-h} C \quad (11)$$

Практическая часть

Опыт 1. Электрическая проводимость растворов сильных и слабых электролитов

а). В сосуды с 0,1 н растворами HCl и CH₃COOH погрузите электроды, включенные в электрическую сеть последовательно с амперметром. Запишите показания амперметра. Напишите уравнения диссоциации соответствующих соединений. Объясните различную проводимость электролитов одинаковой концентрации.

б). Повторите действия п.1, используя 0,1н растворы NaOH и NH₄OH. Напишите уравнения диссоциации соответствующих соединений. Объясните различную проводимость электролитов одинаковой концентрации.

Опыт 2. Зависимость электрической проводимости раствора сильного электролита от концентрации. В сосуды с растворами серной кислоты с массовыми долями от 10 до 90% погрузите последовательно электроды. Запишите показания прибора в таблицу 2, постройте график зависимости $I = f(C)$. Объясните полученную зависимость силы тока от концентрации раствора.

Таблица 2

Экспериментальные данные

C, %	I, мА	C, %	I, мА	C, %	I, мА
10		40		70	
20		50		80	
30		60		90	

Опыт 3. Определение направления протекания реакции в растворе электролита

а). Внесите в ячейку капельного планшета небольшое количество кристаллического NH_4Cl и прибавьте 2-3 капли 1 н раствора NaOH . Перемешайте содержимое ячейки стеклянной палочкой, определите по запаху, какой газ выделяется. Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Объясните причину выделения газа.

б). Внесите в ячейку капельного планшета небольшое количество кристаллического ацетата натрия CH_3COONa и прибавьте 2-3 капли 1 н раствора HCl . Перемешайте содержимое ячейки, определите по запаху, какой газ выделяется. Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Сделайте вывод о направлении протекания изученных реакций, используя значения констант диссоциации соответствующих электролитов:

$$K_b(\text{NH}_4\text{OH})=1,77 \cdot 10^{-5}, \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH})=1,86 \cdot 10^{-5}$$

Опыт 4. Определение величины pH растворов электролитов

а). В две ячейки капельного планшета внесите по 2-3 капли 0,1 н растворов CH_3COOH и HCl . С помощью универсального индикатора, используя данные табл.1, оцените величину pH каждого раствора. Напишите уравнения диссоциации кислот. Сделайте вывод об относительной силе кислот.

б). В две ячейки капельного планшета внесите по 2-3 капли 0,1 н растворов NH_4OH и NaOH . С помощью универсального индикатора, используя данные табл.1, оцените величину pH каждого раствора. Напишите уравнения диссоциации оснований. Сделайте вывод об относительной силе оснований.

Опыт 5. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

а). В ячейку капельного планшета внесите 2-3 капли 0,1 н. раствора уксусной кислоты. С помощью универсального индикатора оцените значение pH раствора. Добавьте небольшое количество кристаллического CH_3COONa и перемешайте содержимое ячейки стеклянной палочкой. Оцените значение pH полученного раствора. Напишите уравнения диссоциации соединений, укажите направление смещения равновесия в растворе уксусной кислоты при введении соли с одноименным ионом. Объясните, как изменилась степень диссоциации CH_3COOH .

б). Повторите действия п. а, используя 0,1 н раствор NH_4OH и кристаллический NH_4Cl . Напишите уравнения диссоциации соединений, укажите направление смещения равновесия в растворе NH_4OH при введении соли с одноименным ионом. Объясните, как изменилась степень диссоциации NH_4OH .

Опыт 6. Получение и растворение осадков малорастворимых электролитов. В две пробирки налейте по 2 мл 0,1М раствора CaCl_2 и добавьте в каждую пробирку равный

объем 0,1М раствора Na_2CO_3 . После выпадения осадка CaCO_3 в одну пробирку добавьте немного соляной кислоты, в другую – уксусной кислоты. Напишите уравнения реакций образования и растворения осадка. Объясните процессы, используя значения констант диссоциации кислот и произведения растворимости CaCO_3 : $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$; $K_{a(I)}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a(II)}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5,6 \cdot 10^{-11}$; $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$

Опыт 7. Влияние природы соли на процесс гидролиза. В три ячейки капельного планшета внесите по 2-3 капли 0,1 н растворов NaCl , Na_2CO_3 и AlCl_3 . С помощью универсального индикатора оцените значения pH данных растворов. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Объясните, почему хлорид натрия практически не подвергается гидролизу. Рассчитайте константу и степень гидролиза солей Na_2CO_3 и AlCl_3 по первой ступени, используя значения констант диссоциации: $K_{a(II)}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5,6 \cdot 10^{-11}$; $K_{b(II)}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 2,14 \cdot 10^{-9}$ и ионное произведение воды $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Опыт 8. Влияние температуры на степень гидролиза. Налейте в пробирку 2-3 мл раствора CH_3COONa и прибавьте 1-2 капли фенолфталеина. После перемешивания раствора обратите внимание на его окраску. Затем нагрейте раствор до кипения и вновь отметьте окраску. Объясните наблюдаемое явление, напишите уравнение гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Определите знак теплового эффекта процесса гидролиза на основании смещения положения равновесия при изменении температуры.

Примеры решения задач

Пример 1. Как изменится концентрация ионов водорода и pH раствора, если к 1 л 0,1 М раствора хлорноватистой кислоты добавить 0,2 моля хлорноватистокислого натрия, степень диссоциации которого в растворе можно принять полной. Изменением объема раствора можно пренебречь. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты $K_a = 5 \cdot 10^{-8}$.

Решение. Хлорноватистая кислота – слабый электролит, диссоциирует в незначительной

степени: $\text{HClO} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}^-$, константа диссоциации $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$.

NaClO – сильный электролит, диссоциирует необратимо: $\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ и концентрация ионов $[\text{ClO}^-] = 0,2$ моль/л.

В растворе HClO концентрации ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{ClO}^-]$ равны и определяются из константы

диссоциации: $[\text{H}^+] = [\text{ClO}^-] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HClO}]} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7,07 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Водородный показатель среды $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -(7,07 \cdot 10^{-5}) = 4,15$. Добавление в раствор слабого электролита сильного электролита с одноименным ионом подавляет диссоциацию

слабого электролита. Концентрация ионов ClO^- при введении соли будет определяться концентрацией ионов соли, т.к. при суммировании концентраций, которые образуют кислота и соль, можно пренебречь вкладом кислоты: $[\text{ClO}^-] = 0,2 + 7 \cdot 10^{-5} = 0,2$ моль/л. Новая концентрация ионов H^+ определяется из константы диссоциации кислоты, которая не изменяется при изменении концентрации ионов:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1}{0,2} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

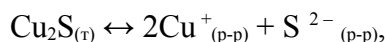
Концентрация ионов H^+ уменьшилась в $\frac{7,07 \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-8}} = 2828$ раз, а значение pH увеличилось

с $\text{pH} = 4,15$ до $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(2,5 \cdot 10^{-8}) = 7,6$.

Пример 2. Какова концентрация ионов серы (II) в насыщенном растворе Cu_2S ?

Произведение растворимости $\text{PP}(\text{Cu}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-48}$.

Решение. В насыщенном растворе устанавливается равновесие



описываемое произведением растворимости $\text{PP} = [\text{Cu}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (2x)^2 \cdot x = 4x^3 = 2,5 \cdot 10^{-48}$,

где x – концентрация ионов S^{2-} , $2x$ – концентрация ионов Cu^+ в соответствии с уравнением реакции (моль/л).

Концентрация ионов серы (II) $[\text{S}^{2-}] = x = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-48}}{4}} = 8,55 \cdot 10^{-17}$ моль/л.

Контрольные вопросы и задачи

1. Рассчитайте pH следующих растворов, используя значения констант диссоциации:

Раствор	K_a	Раствор	K_a
0,05н CH_3COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,001М HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$
0,1М HCN	$7,9 \cdot 10^{-9}$	0,02н HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$

2. Определите концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, если известно значение pH раствора: а) 2,5; б) 4,0; в) 10,5; г) 9,0

2. Попарно смешали растворы следующих веществ: а) $\text{NaClO} + \text{CH}_3\text{COOH}$; б) $\text{MgCl}_2 + \text{NaOH}$; в) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$; г) $\text{NaCN} + \text{HCl}$. Между какими веществами возможны реакции обмена? Напишите ионно - молекулярные уравнения реакций.

4. Во сколько раз отличаются концентрации ионов H^+ в 0,1 н растворах HNO_2 и HCN ? Константы диссоциации кислот приведены в вопросе 1.

5. Угольная кислота диссоциирует преимущественно по первой ступени. Концентрация ионов водорода в 0,005 М растворе равна $4,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите константу диссоциации H_2CO_3 по первой ступени.
6. В 1мл раствора сульфата бария содержится 0,001 мг ионов Ba (II). Определите, является ли раствор насыщенным. $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.
7. Выпадет ли осадок при сливании равных объемов растворов, содержащих $1,7 \cdot 10^{-4}$ г/л AgNO_3 и $1,94 \cdot 10^{-5}$ г /л K_2CrO_4 . $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4,0 \cdot 10^{-12}$. Степень диссоциации солей принять равной единице.
8. Напишите уравнение гидролиза соли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в молекулярной и ионно-молекулярной формах.
9. Усиление или подавление гидролиза цианида натрия вызовет прибавление к раствору: а) соляной кислоты, б) гидроксида натрия, в) хлорида аммония?
10. Определите константу гидролиза и pH 0,01 н раствора KNO_2 . $K_{d,a} = 4,0 \cdot 10^{-4}$

Работа № 12. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

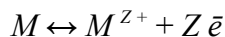
Цель работы – изучение процессов электрохимической коррозии металлов, протекающих в различных средах, и методов защиты металлов от коррозии.

Теоретическая часть

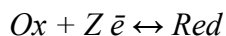
Коррозией называется физико-химическое взаимодействие металла с окружающей средой, приводящее к изменению его свойств и возможному разрушению. При коррозии происходит гетерогенное окисление металла, сопровождаемое восстановлением окислителя, находящегося в окружающей среде. Если среда электропроводна, то коррозия протекает по электрохимическому механизму, если не электропроводна, то по механизму гетерогенной химической реакции. Соответственно по механизму процесса различают коррозию *химическую* и *электрохимическую*.

Наибольшую опасность представляет *электрохимическая коррозия*, протекающие при этом процессы во многом аналогичны процессам в гальваническом элементе. Коррозионные элементы могут возникать при контакте двух различных металлов, а также в результате любой микронеоднородности металлической поверхности (химической, структурной, неравномерного распределения механических напряжений и пр.) или неоднородности распределения окислителя в электропроводящей окружающей среде. На поверхности металла в присутствии электролита образуются коррозионные микрогальванические элементы, анодами в которых являются структурные составляющие металла, обладающие более низкими значениями электродных потенциалов, катодами – участки с более высокими электродными потенциалами.

При электрохимической коррозии разрушению подвергаются анодные участки поверхности, на которых происходит окисление металла и переход ионов металла в электролит:



На катодных участках происходит восстановление окислителя:



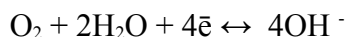
Токообразующая реакция:



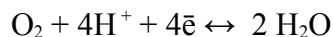
в которой M - металл, подвергающийся коррозии, Ox – окислитель, Red – восстановленная форма окислителя.

Катодные процессы определяются типом окислителя и характером среды.

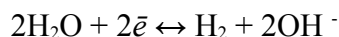
В *азрированных* (содержащих растворенный кислород) *нейтральных и щелочных средах* осуществляется процесс ионизации кислорода, растворенного в объеме электролита или в тонкой пленке влаги на поверхности металла:



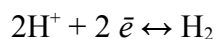
В *азрированной кислотной среде* процесс протекает иначе:



В *деазрированных* (не содержащих растворенный кислород) *нейтральных и щелочных средах* окислителем является вода:



В *деазрированной кислотной среде* окислителем является ион водорода:



Процессы восстановления растворенного в электролите кислорода называются *кислородной деполяризацией*, восстановление воды или ионов водорода – *водородной деполяризацией*.

При коррозии железа в азрированной нейтральной среде на поверхности металла протекает реакция:



Скорость коррозии как гетерогенного процесса лимитируется скоростью наиболее медленной стадии. Анодный процесс может, например, тормозиться в результате взаимодействия продуктов коррозии, образующих на поверхности нерастворимые пленки. Катодный процесс часто определяется скоростью восстановления окислителя.

Возможность коррозии металла можно теоретически определить по изменению энергии Гиббса ΔG^0 в электрохимическом процессе:

$$-\Delta G^0 = ZFE^0, \quad (1)$$

где Z – общее количество электронов, участвующих в токообразующей реакции, F – число Фарадея $F = 96484$ Дж/моль экв, E^0 – ЭДС коррозионного гальванического элемента, определяемая как разность потенциалов окислителя $\varphi_{\text{ок}}$ и восстановителя $\varphi_{\text{ред}}$, или потенциалов катода, на котором восстанавливается окислитель, и анода, на котором окисляется восстановитель – корродирующий металл:

$$E^0 = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{ред}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} \quad (2)$$

Потенциал металлического электрода рассчитывается по уравнению Нернста ($T = 298$ К):

$$\varphi_{M^{Z+}/M} = \varphi_{M^{Z+}/M}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg a_{M^{Z+}} \quad (3),$$

где $\varphi_{M^{Z+}/M}^0$ – стандартный электродный потенциал металла, $a_{M^{Z+}}$ – активность ионов корродирующего металла.

Потенциалы окислителей O_2 , H_2O , H^+ рассчитываются по уравнению Нернста для кислородного (4) или водородного (5) электродов при $T = 298$ К и $\tilde{p} = 1$:

$$\varphi_{O_2/H_2O, OH^-} = 1,228 - 0,059 \text{ рН} \quad (4)$$

$$\varphi_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ рН} \quad (5)$$

Электрохимическая коррозия ускоряется в присутствии некоторых веществ, называемых *стимуляторами*. Активными стимуляторами коррозии являются ионы галогенов: Cl^- , Br^- , I^- , способствующие разрушению оксидной пленки на поверхности металла.

Электрохимическая коррозия может быть замедлена в присутствии небольших количеств веществ, называемых *ингибиторами*.

Ингибиторы коррозии бывают неорганического и органического происхождения, часто используются хроматы, нитриты, некоторые органические вещества, содержащие полярные группы, и многие другие. Механизм действия ингибиторов различен, условно их подразделяют на адсорбционные и пассивирующие. Адсорбционные ингибиторы уменьшают скорость коррозии в результате поляризации анодных или катодных участков. Пассивирующие ингибиторы способствуют образованию на металле пленок (оксидных, гидроксидных и др.), переводящих металл в пассивное состояние.

Защита металлов от коррозии представляет собой комплекс мероприятий, основными из которых являются обработка среды, создание защитных слоев, применение электрохимической защиты.

Обработка среды заключается в удалении активаторов, регулировании рН среды и введении ингибиторов коррозии.

Защитные покрытия изолируют поверхность металла от коррозионной среды, они подразделяются на металлические, неорганические и органические.

Металлические покрытия по характеру защиты могут быть анодного или катодного типа. *Анодными* называют покрытия, металл которых по сравнению с защищаемым металлом более активен (имеет более низкое значение электродного потенциала). В случае повреждения анодного покрытия возникает коррозионный элемент, в котором анодом является металл покрытия. Например, при коррозии оцинкованного железа разрушению подвергается цинк, а на основном металле - железе протекает катодный процесс. Анодное покрытие защищает металл от коррозии электрохимически.

Катодными называют покрытия, металл которых по сравнению с защищаемым металлом менее активен (имеет более высокое значение электродного потенциала, например, слой олова на железе). При работе коррозионного элемента, состоящего из таких металлов, разрушению будет подвергаться основной металл. Следовательно, катодное покрытие защищает металл от коррозии только механически.

Сущность *электрохимической защиты* заключается в том, что вся поверхность защищаемого металлического изделия искусственно делается катодом. Используют в основном два способа. *Катодная защита наложенным током* - защищаемое изделие присоединяют к катоду внешнего источника постоянного тока. В качестве анода используют дополнительный металлический электрод, который подвергается разрушению, предохраняя от коррозии защищаемое изделие.

Катодная защита с жертвенным анодом, или протекторная защита - защищаемое изделие приводят в контакт с активным металлом, имеющим более низкое значение электродного потенциала по сравнению с металлом изделия. Деталь из активного металла называется *протектором*. В образовавшейся гальванической паре протектор является анодом, а защищаемое металлическое изделие - катодом. В этих условиях разрушается протектор, а изделие не подвергается коррозии.

Практическая часть

Опыт 1. Электрохимическая неоднородность поверхности стали.

Поверхность стальной пластинки предварительно зачистите наждачной бумагой, протрите фильтровальной бумагой, смоченной в ацетоне, и обсушите фильтровальной бумагой. Затем положите на пластинку бумажный фильтр, смоченный *ферроксилиндикатором*. Ферроксилиндикатор содержит красную кровяную соль $K_3[Fe(CN)_6]$ (реактив на ионы Fe^{2+}), фенолфталеин (реактив на OH^-), NaCl (стимулятор коррозии) и агар-агар для повышения вязкости раствора. Вследствие электрохимической

неоднородности и наличия адсорбированного кислорода на поверхности стали образуются коррозионные микроэлементы, в результате работы которых появляются ионы Fe^{2+} и OH^- . Через 2 – 3 мин опишите изменения, происшедшие на фильтре. Напишите уравнения реакций, протекающих на анодных и катодных участках поверхности стали и уравнение токообразующей реакции.

Рассчитайте значения электродных потенциалов φ_a , φ_k , электродвижущей силы (ЭДС) коррозионного элемента E и энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ коррозионного процесса, приняв $\text{pH} = 7$, $\tilde{p}(\text{O}_2) = 1$, $a(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-6}$, $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{В}$.

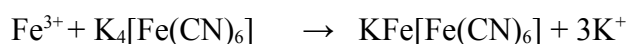
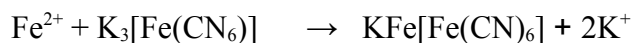
Наблюдения, уравнения анодной, катодной и токообразующей реакций, а также результаты расчетов внесите в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные				
Наблюдения	Уравнения реакций			
	анодная	катодная	токообразующая	
Схема коррозионного микроэлемента	Результаты расчета			
	$\varphi_{\text{а}}$	$\varphi_{\text{к}}$	E	$\Delta_{\text{г}} G^0_{298}$

Опыт 2. Коррозия железа в различных электролитах.

Налейте в пробирки (примерно $\frac{1}{4}$ объема) следующие электролиты: 1) дистиллированная вода; 2) раствор NaCl , 3) раствор MgCl_2 , 4) раствор NaOH , 5) хлорной воды (раствор Cl_2 в воде). Добавьте в пробирки (1-4) по 2-3 капли раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в пробирку (5) - раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Эти реактивы позволяют обнаружить наличие ионов Fe^{2+} или Fe^{3+} по появлению синей окраски в соответствии с реакциями:



В каждую пробирку одновременно опустите по железному образцу, предварительно зачистив каждый наждачной бумагой, засекайте время. Отметьте время появления синей окраски, которая свидетельствует о начале коррозии железа. По интенсивности окраски оцените скорость коррозии за одинаковый отрезок времени (~ 10 мин). Результаты опыта занесите в таблицу 2. Напишите уравнения анодных и катодных полуреакций и токообразующей реакции. Объясните происходящие явления и сделайте выводы о влиянии состава электролита на скорость коррозии.

Таблица 2

Экспериментальные данные

Коррозионная среда	Наблюдения	Уравнения реакций		
		анодная	катодная	токообразующая
H ₂ O дистиллированная				
Водный раствор NaCl				
Водный раствор MgCl ₂				
Водный раствор NaOH				
Водный раствор Cl ₂				

Опыт 3. Ионы Cl⁻ как активные стимуляторы коррозии.

В две пробирки налейте подкисленный раствор сульфата меди и поместите небольшое количество алюминиевых стружек. В одну пробирку добавьте несколько капель раствора NaCl. В какой пробирке быстрее протекает реакция? Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения.

Опыт 4. Металлические защитные покрытия.

В две пробирки налейте по 5 мл воды, прибавьте в каждую по две капли серной кислоты и по две капли раствора красной кровяной соли. В одну пробирку опустите образец луженого железа (покрытого оловом), в другую - оцинкованного железа. Наблюдайте, в какой из пробирок появится синее окрашивание. Приведите схемы коррозионных элементов, напишите уравнения анодных и катодных полуреакций и токообразующей реакции. Укажите, к какому типу покрытий на железе относятся цинк и олово (анодное, катодное), объясните механизм защиты.

Опыт 5. Электрохимическая защита

а). Протекторная защита. В две пробирки налейте по 2-4 мл раствора H₂SO₄, добавьте по 2-4 капли раствора K₃[Fe(CN)₆], в первую пробирку поместите стальную полоску, во вторую — сборку, состоящую из соединенных вместе стальной и цинковой полосок. Наблюдайте, в какой из пробирок появится синее окрашивание. Напишите уравнения анодных и катодных полуреакций для каждого образца. Сделайте выводы.

б). Катодная защита. В стакан налейте 0,5 н раствор NaCl, добавьте 2-3 капли раствора красной кровяной соли, опустите закрепленные на панели электроды, в качестве анода используйте графит, а в качестве катода - железо. Соедините электроды с источником постоянного тока. Напишите уравнения процессов, происходящих на электродах.

Сделайте выводы.

Примеры решения задач

Пример 1. Определите возможность коррозии меди в азрированной нейтральной среде при $T = 298 \text{ K}$ и $\bar{p} = 1$. Примите активность ионов меди (II) равной 10^{-6} , стандартный

потенциал $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$.

Решение. Возможность коррозии металла можно теоретически определить по изменению энергии Гиббса в электрохимическом процессе: $\Delta G = -ZFE$.

В аэрированной нейтральной среде возможны процессы:



Потенциал меди рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = 0,337 - 0,177 = 0,16 \text{ В}$$

Потенциал окислителя O_2 по уравнению:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O},\text{OH}^-} = 1,228 - 0,059 \text{ pH} = 1,228 - 0,059 \cdot 7 = 0,815 \text{ В}$$

ЭДС коррозионного элемента: $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,815 - 0,16 = 0,655 \text{ В}$

Изменение энергии Гиббса $\Delta G = -ZFE = -4 \cdot 96484 \cdot 0,655 \cdot 10^{-3} = -252,78$

кДж указывает на возможность протекания электрохимической коррозии.

Контрольные вопросы и задачи

1. Чем обусловлена электрохимическая неоднородность поверхности металла?
2. Почему цинк, содержащий значительное количество примесей, растворяется в кислоте быстрее, чем цинк чистый?
3. Каким образом можно определить протекание коррозии с кислородной и водородной деполяризацией?
4. Как можно уменьшить скорость коррозии, протекающей с поглощением кислорода?
5. Перечислите методы защиты металлов от коррозии. Приведите примеры.
6. Какими методами наносят металлические защитные покрытия?
7. На чем основана электрохимическая защита металлов? Какие виды электрохимической защиты существуют?
8. Возможна ли коррозия меди в деаэрированном растворе CuCl_2 с образованием ионов Cu^{2+} , если активность ионов меди равна 10^{-2} , а $\text{pH} = 5$? $\varphi^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ В}$
9. Никель находится в контакте с медью. Какой металл будет подвергаться коррозии в аэрированной нейтральной среде? Напишите процессы, проведите расчет ЭДС коррозионного элемента, приняв активность ионов корродирующего металла равной 10^{-4} . Стандартные электродные потенциалы равны: $\varphi^{\circ} \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,25 \text{ В}$, $\varphi^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ В}$.
10. С какой деполяризацией – кислородной или водородной может корродировать олово в слабокислой среде с $\text{pH}=6$? Ответ подтвердите расчетом ЭДС коррозионных элементов и

$\Delta_r G_{298}^0$, приняв активность ионов олова в электролите равной 10^{-6} .

Стандартный электродный потенциал олова равен $\varphi^\circ (\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,136\text{В}$.

Содержание

Правила работы в химической лаборатории

Работа № 1. Важнейшие классы неорганических соединений

Работа № 2. Определение молярной массы эквивалента металла объемным методом.

Работа № 3. Определение концентрации раствора методом
кислотно – основного титрования.

Работа № 4. Окислительно-восстановительные реакции.

Работа № 5. Свойства *s*-металлов. Определение жесткости воды.

Работа № 6. Химические свойства *d*-металлов - Cr, Mn, Cu, Zn

Работа № 7. Химические свойства *d*-металлов - Fe, Co, Ni

Работа № 8. Химические свойства *p*-элементов - B, Al, Sn, Pb

Работа № 9. Химическое равновесие.

Работа № 10. Кинетика химических реакций.

Работа № 11. Растворы электролитов.

Работа № 12. Коррозия и защита металлов.