

СМОЛЕНСКИЙ ПРОМЫШЛЕННО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ КОЛЛЕДЖ

**ПРАКТИКУМ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ДИСЦИПЛИНА ОБЩАЯ ХИМИЯ**

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Основные правила в организации лабораторных работ по химии.

2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ

3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.

5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА s-, p- ЭЛЕМЕНТОВ

10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ

11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ.

12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

ЭЛЕКТРОЛИЗ.

13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

ПОЛИМЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА.

14. ПРИЛОЖЕНИЯ

15. ЛИТЕРАТУРА.

ВВЕДЕНИЕ

Данное учебное пособие предназначено для студентов прикладного бакалавриата по специальности СПО/ 151901- Технология машиностроения по направлению подготовки ВПО 151 000 производств Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных.

В данном учебном пособии представлен лабораторный практикум, который включает лабораторные и практические работы по следующим темам учебной программы «Электролитическая диссоциация. Ионные реакции. Произведение растворимости», «рН-метрия. Гидролиз солей», «Комплексные соединения», «Качественный анализ катионов», «Химическая кинетика и равновесие», «Окислительно-восстановительные реакции», «Химические свойства соединений s-, p-элементов», «Химические свойства соединений d-элементов». Электролиз . Коррозия металлов»

Лабораторный практикум является одним из этапов изучения учебной дисциплины " Химия". Подготовка к каждой лабораторной работе подразумевает изучение теоретического материала по соответствующей теме. Основные теоретические положения каждой темы приведены в настоящем пособии.

Перед выполнением экспериментальной части работы следует, прежде всего, изучить содержание «Инструкции по технике безопасности и правилам поведения студентов в лаборатории химии» и взять на себя обязательства ей неукоснительно следовать, о чем делается соответствующая запись в «Журнале учета прохождения студентами инструктажа по технике безопасности».

Задания на лабораторную работу (как правило, индивидуальные) выдаются преподавателем, проводящим занятия. Прежде чем выполнять опыт, необходимо внимательно прочитать его описание в «Методических указаниях», а в случае необходимости обратиться за разъяснениями или уточнениями к преподавателю или дежурному лаборанту.

После выполнения экспериментальной части необходимо оформить отчет. В конце занятия преподаватель проверяет отчет и подписывает его.

Химия – наука экспериментально-теоретическая. Любая химическая теория непременно подкрепляется и проверяется экспериментом, химическим опытом.

Результат эксперимента - это химический факт поэтому опыты в химии необходимо правильно поставить. Для этого, следует знать, зачем нужен данный опыт, что хотят проверить или доказать с его помощью.

Также необходимо владеть навыками лабораторной работы: уметь пользоваться лабораторной посудой, лабораторными инструментами и приборами, наливать и насыпать реактивы, отмеривать их, проводить нагревание и охлаждение смесей и т.д.

В программе предусмотрено 12 обязательных лабораторных и практических работ, которые выполняют полумикрометодом. Полумикрометод занимает промежуточное положение между макро- и микрометодами.

Опыты проводят с малыми количествами реактивов: объемы растворов составляют от 1 до 3 мл (редко до 10 мл), навески твердых веществ в 20-50 раз меньше, чем при макрометоде.

1. Основные правила в организации лабораторных работ по химии.

От правильной организации работы и рабочих мест в лаборатории, использования современных приборов, высококачественных химических реактивов и новейших методик анализа во многом зависит качество проводимых анализов. На лабораторных работах необходимо строго соблюдать правила техники безопасности. Особенно это касается работы с разнообразными химическими реактивами, подавляющее большинство которых ядовито.

Техника безопасности в лаборатории химии

1. Работать одному в лаборатории строго запрещается.
2. Работать необходимо только в хлопчатобумажном халате желательно светлых тонов.
3. На лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи(сумки, головные уборы, одежду , книги и т. д.)
4. В лаборатории категорически запрещается пить воду, принимать пищу, курить.
5. Работая в лаборатории, следует соблюдать тишину, чистоту и порядок на рабочем месте.

6. Приступая к анализу, следует предварительно ознакомиться со свойствами веществ, необходимых для работы.
7. Необходимо внимательно прочитать надпись на этикетке посуды, в которой содержится вещество, необходимое для работы. Пользоваться реактивами без этикеток запрещается.
8. Категорически запрещается всасывать ртом в пипетку растворы кислот, щелочей и аммиака, имеющих концентрацию свыше 5%.
9. С ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо работать только в вытяжном шкафу. При этом необходимо надевать защитные очки, резиновые перчатки, а волосы накрыть косынкой (шапочкой).
10. Не пробовать химические вещества на вкус. При исследовании запаха жидкости нужно осторожно направить к себе её пары лёгким движением ладони.
11. При разбавлении кислоты (особенно серной) необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять её к воде (а не НАОБОРОТ). При этом глаза должны быть защищены очками.
12. Растворение проб в кислотах и щелочах следует проводить только в вытяжном шкафу.
13. Работу с органическими растворителями (эфир, спирт, ацетон, бензол и др.) следует проводить вдали от источника открытого огня (спиртовки, муфельной печи, электрической плитки).
14. Нельзя держать при нагревании пробирки или колбы отверстием к себе или в сторону стоящего рядом человека.
15. Работа с незаземлёнными электроприборами запрещена!
16. Будьте осторожны при работе с центрифугой. Устанавливаемые пробирки должны быть попарно уравновешены. Не прикасайтесь руками к вращающемуся ротору центрифуги. Нельзя включать центрифугу со снятой предохранительной крышкой.
17. Бережно и аккуратно обращайтесь с лабораторной посудой, приборами и предметами оборудования. Старайтесь разумно экономить реактивы, воду, газ и электричество.

18. Перед уходом из лаборатории обязательно вымойте руки с мылом и вытрите их.

Правила поведения при несчастных случаях.

1. При ожоге концентрированными кислотами необходимо промыть обожжённое место струёй воды, а затем – 2-3%-ным раствором соды.

2. При ожоге едкими щелочами пострадавшее место промыть водой до полного удаления щёлочи, а затем – 2-3%-ным раствором борной или уксусной кислоты. При химических ожогах глаза необходимо осторожно промыть водой и оказать первую медицинскую помощь пострадавшему.

3. При термических ожогах необходимо обработать обожжённое место мазью или 7%-ным раствором перманганата калия и наложить повязку. При необходимости отправить пострадавшего в медпункт.

4. При порезах стеклом место пореза осторожно протереть ватой, смоченной йодистой настойкой, а затем, приложив к ране вату, забинтовать.

5. В случае воспламенения одежды необходимо немедленно набросить на пострадавшего халат или одеяло, сбив пламя.

6. При возникновении пожара в лаборатории необходимо сразу же отключить вентиляцию и электричество. Принять все меры к ликвидации очага загорания. При необходимости воспользоваться огнетушителем или вызвать пожарную команду (телефон 01).

2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Приобретение навыков составления молекулярных и ионно-молекулярных уравнений реакций, протекающих в растворах электролитов.

Изучение направления протекания ионных реакций. Изучение условий выпадения и взаимопревращений осадков электролитов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Электролитическая диссоциация

Электролитами называются вещества, которые при растворении в полярных растворителях (воде, спиртах и т. п.) или при расплавлении полностью или частично распадаются на ионы (положительно и отрицательно заряженные частицы).

Растворы или расплавы электролитов способны проводить электрический ток, но в отличие от электронных проводников (проводников первого рода), являются ионными проводниками (проводниками второго рода).

Электролитической диссоциацией называется процесс распада молекул полярных веществ или ионных кристаллов на ионы. Причиной электролитической диссоциации является взаимодействие молекул электролита с полярными молекулами растворителя. При этом связи между атомами в молекулах или ионами в кристаллах электролитов ослабляются настолько, что происходит их распад на ионы. Ионы в растворах существуют в сольватированных состояниях, т. е. окружены сольватной оболочкой. Сольватацией называется взаимодействие ионов электролита с молекулами растворителя. В случае, когда растворитель – вода, ионы существуют в гидратированных состояниях (окружены гидратной оболочкой, т. е. молекулами воды).

Способность к электролитической диссоциации зависит не только от природы электролита, но и от природы растворителя.

Процесс электролитической диссоциации в общем виде записывают как уравнение обратимой химической реакции



где АВ – недиссоциированные молекулы;

A⁺ – положительно заряженные ионы (катионы);

B⁻ – отрицательно заряженные ионы (анионы).

Степень диссоциации

Для количественной оценки электролитической диссоциации вводится величина степени диссоциации α , представляющей собой отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу молекул вещества:

$$\alpha = \frac{\text{число продиссоциировавших молекул}}{\text{общее число молекул}}$$

Величина степени диссоциации выражается в процентах или долях единицы. С разбавлением раствора степень диссоциации электролита увеличивается.

По величине степени диссоциации все электролиты условно делятся на сильные и слабые.

Характерной особенностью сильных электролитов является их полная необратимая электролитическая диссоциация в относительно разбавленных растворах, значения $\alpha \approx 1$ (100 %). Величина α зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора, температуры.

К сильным электролитам относятся:

а) все соли (кроме $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, HgCl_2);

б) сильные кислоты - HBr , HBrO_3 , HBrO_4 , HCl , HClO_3 , HClO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HI , HIO_3 , HMnO_4 , HNCS , HNO_3 , HReO_4 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HTcO_4 ; кроме того, кислоты H_2CrO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ являются сильными по первой ступени диссоциации, то есть, при отрыве первого иона H^+ ;

в) сильные основания (щелочи) – $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CsOH , FrOH , KOH , LiOH , NaOH , $\text{Ra}(\text{OH})_2$, RbOH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, TlOH .

Таблица 1

Диссоциация сильных электролитов

Класс	Характерные ионы,	Примеры
Кислоты	Катионы H^+ , анионы кислотного остатка	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
Сильные основания (щелочи)	Катионы металла, анионы OH^-	$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
Соли средние	Катионы металла, анионы кислотного остатка	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
Соли кислые соли (гидро-)	Катионы металла, анионы кислой соли	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

Соли основные Катионы основной соли (гидро- $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^{++}\text{Cl}^-$), анионы кислотного остатка

Соли двойные Катионы металлов, анионы кислотного остатка $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{K}^{++}\text{Al}^{3++}2\text{SO}_4^{2-}$

Комплексные ионы внешней и внутренней сферы $[\text{NH}_4][\text{BF}_4] \rightarrow [\text{NH}_4]^{++}[\text{BF}_4]^-$ соединения

Слабые электролиты распадаются на ионы лишь частично – $\alpha \ll 1$. К ним относятся: а) все гидроксиды, кроме щелочных; б) Кислоты – HF , H_2S , HNO_2 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , HClO , H_3BO_3 , большинство органических кислот; в) H_2O , H_2O_2 . Слабые электролиты существуют в растворе преимущественно в своих молекулярных формах.

Обратимость диссоциации слабых электролитов

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым и характеризуется равновесием диссоциации между гидратированными ионами и недиссоциированными молекулами. Само равновесие диссоциации подчиняется закону действия масс.

Константа протекающего равновесного процесса диссоциации слабой кислоты, например HNO_2 ,



называется константой диссоциации электролита (Кд).

Для приведенного выше уравнения

$$\text{Кд} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{NO}_2^-]$ – концентрация ионов, моль/л;

$[\text{HNO}_2]$ – концентрация растворенного вещества, моль/л.

Это отношение остается постоянным для раствора любой концентрации при

одной и той же температуре, поэтому оно является более общей характеристикой слабого электролита по сравнению со степенью диссоциации. Чем больше величина константы диссоциации, тем в большей степени ионизировано вещество.

Константа диссоциации для электролитов типа АВ связана со степенью диссоциации выражением

$$K_D = C\alpha^2 / (1 - \alpha)$$

где С – концентрация раствора, моль/л;

а – степень диссоциации (доли единицы).

В случае, когда $\alpha \ll 1$ ($\alpha < 0,1$) разность $1 - \alpha \approx 1$, тогда $K = C\alpha^2$ и $\alpha = \sqrt{K / C}$. Приведенные зависимости являются выражением закона разбавления Оствальда.

Смещения равновесия диссоциации

Смещение ионного равновесия, которое приводит к увеличению или уменьшению степени диссоциации слабого электролита, осуществляется в соответствии с принципом Ле Шателье.

Так, если к раствору синильной кислоты HCN, диссоциирующей по реакции

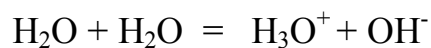


добавить соляную кислоту или соль цианид натрия NaCN, это увеличит концентрацию ионов водорода H⁺ или цианид-ионов CN⁻ и равновесие сместится влево. Таким образом, введение в раствор одноименных ионов, образующихся при диссоциации, подавляет диссоциацию слабого электролита.

При введении в раствор HCN гидроксид-ионов OH⁻ в виде щелочи происходит связывание ионов H⁺ кислоты в молекулу слабого электролита – воды; равновесие при этом сместится вправо. Уменьшение равновесных концентраций ионов слабого электролита путем связывания их в малодиссоциированные соединения усиливает диссоциацию слабого электролита.

рН-метрия

Вода является очень слабым электролитом. Диссоциацию воды можно выразить уравнением



или упрощенно



Константа диссоциации воды при 22° С составляет

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16}.$$

Поскольку вода весьма слабый электролит, то концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ принимаем равной общей концентрации воды, которая составит $1000 : 18 = 55,56$ моль/л.

Тогда

$$1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Произведение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ является величиной постоянной при данной температуре и называется ионным произведением воды K_w . Постоянство K_w означает, что в воде и любом водном растворе присутствуют ионы H^+ и OH^- и произведение их концентрации при 22° С всегда равно 10^{-14} .

Характер среды (нейтральной, кислой, щелочной) зависит от соотношения концентраций ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$:

в нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$;

в кислых растворах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ (например, 10^{-3} , 10^{-1});

в щелочной среде $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ (например, 10^{-8} , 10^{-11}).

Для характеристики среды обычно пользуются величиной отрицательного десятичного логарифма концентрации водородных ионов, которую называют водородным показателем pH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Соответственно гидроксидный показатель $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

Исходя из постоянства величины K_w , получим $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Тогда для нейтральной среды $\text{pH} = 7$, в кислых растворах $\text{pH} < 7$, в щелочных – $\text{pH} > 7$.

С увеличением температуры ионное произведение воды увеличивается, а

с понижением температуры – уменьшается.

Для качественного определения характера среды используют различные индикаторы. В табл. 2 приведены интервалы перехода окраски некоторых наиболее распространенных индикаторов в единицах pH.

В растворах сильных кислот и оснований концентрации ионов H^+ и OH^- численно равны их мольным концентрациям. Например, с H^+ в 0,001 М растворе HCl равна 0,001 моль/л, а с OH^- в 0,01 М растворе NaOH равна 0,01 моль/л.

Таблица 2

Интервалы перехода окраски индикаторов

Индикатор	Интервал перехода	
	в единицах pH	Изменение цвета
Метиловый	3,1 ... 4,5	от красного до до желтого
Лакмус	5,8 ... 8,0	от красного до синего
Фенолфталеин	8,3 ... 10,0	от бесцветного до малинового

Концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах слабых кислот и оснований равны концентрациям диссоциированных молекул электролитов и определяются исходя из соотношения

$$c = \alpha c_0,$$

где c – концентрация ионов H^+ или OH^- , моль/л;

c_0 – исходная концентрация раствора, моль/л;

α – степень диссоциации электролита.

Расчет степени диссоциации производят по формуле $K_D = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha)$.

Если $\alpha \ll 1$, то $K_D = \alpha^2 c_0$.

Значения констант диссоциации слабых электролитов приведены в табл.

приложения 2.

Пример 1. Вычислить pH 0,01 М раствора HNO₃.

Поскольку концентрация ионов H⁺ в растворах сильных кислот равна концентрации кислоты, а $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, то $\text{pH} = -\lg 10^{-2}$ и $\text{pH} = 2$.

Пример 2. Вычислить pH раствора щелочи NaOH с концентрацией 0,001 М. Учитывая, что щелочь NaOH – сильный электролит, имеем $[\text{OH}^-] = 0,001 = 10^{-3}$ М; $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-3}$; $\text{pOH} = 3$. Исходя из соотношения $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, находим, что $\text{pH} = 14 - 3 = 11$.

Пример 3. Рассчитать pH 0,01 М раствора NH₄OH.

Степень диссоциации NH₄OH в 0,01 М растворе NH₄OH составит $\alpha = K_b / c_0 = 1,8 \cdot 10^{-5} / 10^{-2} = 1,8 \cdot 10^{-3}$.

Найдем концентрацию диссоциированных молекул NH₄OH и равную ей концентрацию ионов OH⁻: $c = \alpha c_0 = 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}$, $c = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Определим pOH и pH раствора NH₄OH:

$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,74$. Тогда $\text{pH} = 14 - 4,74 = 9,26$.

Потенциометрическое определение pH

Потенциометрическое определение pH раствора основано на измерении разности потенциалов двух электродов: стеклянного и хлорсеребряного. При погружении стеклянного электрода в исследуемый раствор возникает определенный потенциал, величина которого зависит от pH исследуемого раствора. Хлоридсеребряный электрод имеет строго постоянный потенциал и используется в качестве электрода сравнения. Разность электродных потенциалов при постоянной температуре зависит от pH исследуемого раствора. На рисунке представлен pH-метр PICCOLO PLUS HI 1295, который позволяет измерить pH и температуру раствора.

Максимально измеряемый уровень pH включен

pH-метр PICCOLO PLUS HI 1295

Для измерения величины pH исследуемого раствора необходимо:

1. Перед началом работы убедитесь, что pH-метр включен в положение pH (как показано на рисунке).
2. Опустите электрод в исследуемый раствор и снимите показания прибо-

ра. Ни в коем случае погружение не должно быть выше максимального уровня (см. рисунок).

3. Каждый раз после измерения рН исследуемых растворов тщательно промыть электроды дистиллированной водой и удалить с поверхности электродов остатки воды фильтровальной бумагой для получения более точного измерения.

Ионные реакции

Ионные реакции – это реакции, протекающие в растворах электролитов, в ходе которых не изменяются степени окисления элементов. Ионные реакции всегда идут в сторону образования веществ менее диссоциированных (слабых электролитов), веществ малорастворимых и веществ, выделяющихся в виде газа.

Уравнение реакции, содержащее только формулы недиссоциированных веществ, называется молекулярным уравнением. Уравнение, содержащее формулы недиссоциированных слабых электролитов и ионы, называется полным ионным (ионно-молекулярным) уравнением.

Ионное уравнение, не содержащее одинаковых формул ионов в левой и в правой частях, называется кратким ионным уравнением.

Для получения краткого ионного уравнения, отражающего сущность процесса, необходимо вычеркнуть из левой и правой частей полного ионного уравнения одинаковые формулы ионов вместе с их коэффициентами и (если необходимо) сократить оставшиеся коэффициенты.

При составлении ионно-молекулярных уравнений следует руководствоваться следующими правилами.

Химические формулы хорошо растворимых, сильных электролитов, существующих в растворах преимущественно в диссоциированном виде, в ионно-молекулярных уравнениях записываются в ионной форме, т. е. в виде ионов, образующихся в результате их диссоциации.

В молекулярном виде следует записывать формулы следующих соединений:

1. слабых электролитов и неэлектролитов;

- газообразных и летучих веществ;
- трудно- и малорастворимых веществ (см. приложение 3).

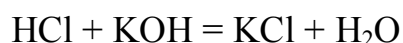
Для составления ионно-молекулярного уравнения необходимо:

- записать молекулярное уравнение реакции (рассматриваемые реакции относятся к разряду реакций обмена);
- составить полное ионно-молекулярное уравнение, для чего формулу каждого из участников реакции записать в молекулярной или ионной форме в соответствии с указанными выше правилами;
- составить краткое ионно-молекулярное уравнение, исключив из полного уравнения одинаковые ионы, т. е. те ионы, которые присутствуют в обеих частях уравнения в неизменном виде, а следовательно, не участвуют в реакции.

Формулы веществ, трудно- или малорастворимых, а также летучих соединений принято помечать вертикальной стрелкой («↓» для веществ, выпадающих в осадок, или «↑» для веществ, улетающих из сферы реакции).

Реакции, идущие с образованием слабого электролита

1. Реакция нейтрализации, протекающая с образованием слабого электролита – воды:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



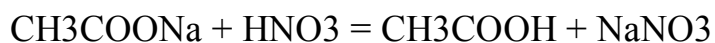
(формулы сильных электролитов, растворимых в воде – хлороводородной кислоты, гидроксида калия и хлорида калия представлены в ионной форме, формула слабого электролита – воды записана в молекулярной форме).

Краткое ионно-молекулярное уравнение:

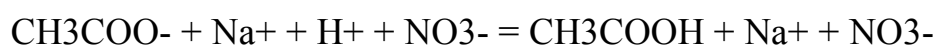


(сокращены одинаковые ионы: катионы калия и хлорид-анионы).

2. Реакции, идущие с образованием слабых кислот или оснований:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



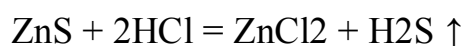
(формулы сильных электролитов, растворимых в воде – ацетата натрия, азотной кислоты и нитрата натрия записаны в ионном виде, формула слабой уксусной кислоты представлена в молекулярной форме).

Краткое ионно-молекулярное уравнение:

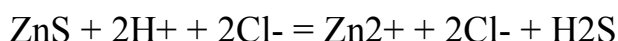


(сокращены одинаковые ионы: катионы натрия и нитрат-анионы).

Реакции, идущие с образованием газообразного продукта

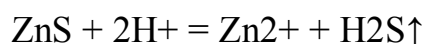


Полное ионно-молекулярное уравнение:



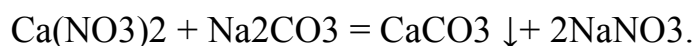
(формулы сильных электролитов, растворимых в воде – хлороводородной кислоты и хлорида цинка представлены в ионном виде, формулы труднорастворимого сульфида цинка и слабой сероводородной кислоты – в молекулярной форме).

Краткое ионно-молекулярное уравнение:

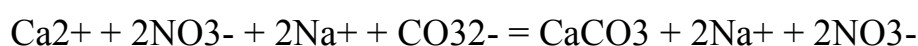


(сокращены хлорид-анионы).

Реакции, идущие с образованием трудно- и малорастворимых соединений

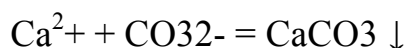


Полное ионно-молекулярное уравнение:



(здесь все участники реакции относятся к классу солей – сильных электролитов, однако одна из них – карбонат кальция – является труднорастворимым веществом, поэтому формула этой соли записана в молекулярной форме, тогда как формулы всех остальных солей – в ионной форме).

Краткое ионно-молекулярное уравнение:



(сокращены катионы натрия и нитрат-анионы).

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Окраска индикаторов.

Налейте в три пробирки по 2 мл дистиллированной воды и прибавьте в

каждую из них по 1...2 капли раствора одного из индикаторов: лакмуса, метилового оранжевого или фенолфталеина. Отметьте в таблице (форма 1) цвет каждого индикатора в нейтральной среде. Прибавьте в каждую пробирку по три мл раствора хлороводородной кислоты. Наблюдайте изменение окраски индикаторов, запишите результаты наблюдений в таблицу. Повторите опыт, взяв вместо кислоты раствор щелочи.

Форма 1

Среда	Окраска индикатора		
	Лакмус	Метилоранж	Фенолфталеин
Нейтральная			
Кислая			
Щелочная			

рН-метрия

Опыт 2. Определение концентрации сильной кислоты. Получите у преподавателя раствор хлороводородной или серной кислоты, измерьте рН раствора и вычислите его концентрацию

$$\text{ск-ты} = [\text{H}^+]; -\lg[\text{H}^+] = \text{pH}.$$

Разбавьте раствор дистиллированной водой (по указанию преподавателя), снова измерьте рН и рассчитайте концентрацию раствора.

Полученные результаты внесите в таблицу (форма 3).

Форма 2

Номер задачи	рН	$[\text{H}^+] = \text{ск-ты}$, моль/л
--------------	----	--

Ионные реакции

Задание 1

Опыт 1.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора хлорида кальция и добавьте такой же объем раствора ортофосфата натрия. Отметьте цвет образующегося осадка.

Опыт 1.2. Поместите в пробирку 2 мл раствора ацетата натрия и добавьте 2 мл раствора хлороводородной кислоты. Слегка нагрейте. Объясните появление запаха.

Задание 2

Опыт 2.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора хлорида бария и добавьте такой же объем раствора хромата калия. Отметьте цвет образующегося осадка.

Опыт 2.2. Налейте в пробирку 2 мл раствора ацетата натрия и добавьте 2 мл раствора азотной кислоты. Слегка нагрейте. Объясните появление запаха.

Задание 3

Опыт 3.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора сульфата никеля (II) и добавьте такой же объем раствора гидроксида аммония. Отметьте цвет образующегося осадка.

Опыт 3.2. Налейте в пробирку 2 мл раствора карбоната натрия и добавьте 2 мл раствора серной кислоты. Что наблюдается?

Задание 4

Опыт 4.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора хлорида бария и добавьте такой же объем раствора сульфата никеля (II). Отметьте цвет образующегося осадка.

Опыт 4.2. Поместите в пробирку 2 мл раствора карбоната натрия и добавьте 2 мл раствора хлороводородной кислоты. Что наблюдается?

Задание 5

Опыт 5.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора хлорида кобальта (II) и добавьте такой же объем раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка.

Опыт 5.2. Налейте в пробирку 2 мл раствора карбоната натрия и добавьте 2 мл раствора азотной кислоты. Что наблюдается?

Задание 6

Опыт 6.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора сульфата цинка (II) и добавьте такой же объем раствора хлорида бария. Отметьте цвет образующегося осадка.

Опыт 6.2. Поместите в пробирку несколько кусочков мела (карбонат каль-

ция) и добавьте 2 мл раствора азотной кислоты. Что наблюдается?

Задание 7

Опыт 7.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора нитрата свинца (II) и добавьте такой же объем раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка.

Опыт 7.2. Опыт 7.3. Приготовьте 2...3 мл свежего раствора сульфита натрия и добавьте 2 мл раствора хлороводородной кислоты. Слегка нагрейте. Объясните появление запаха.

Задание 8

Опыт 8.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора сульфата марганца (II) и добавьте такой же объем раствора гидроксида аммония. Отметьте цвет образующегося осадка. Встряхните пробирку.

Опыт 8.2. К продуктам реакции опыта 8.1 добавьте 2...3 мл раствора хлороводородной кислоты. Хорошо встряхните содержимое пробирки. Что происходит с осадком?

Задание 9

Опыт 9.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора сульфата цинка (II) и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка. Прибавления избытка щелочи следует избегать, так как при этом осадок гидроксида цинка растворяется с образованием комплексного соединения $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Опыт 9.2. К продуктам реакции опыта 1 добавьте 2...3 мл раствора азотной кислоты. Хорошо встряхните содержимое пробирки. Что происходит с осадком?

Задание 10

Опыт 10.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора хлорида кобальта (II) и добавьте такой же объем раствора гидроксида аммония. Отметьте цвет образующегося осадка. Встряхните пробирку.

Опыт 10.2. К продуктам реакции опыта 10.1 добавьте 2...3 мл раствора хлороводородной кислоты. Хорошо встряхните содержимое пробирки. Что происходит с осадком?

Задание 11

Опыт 11.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора сульфата никеля (II) и добавьте такой же объем раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка. Встряхните пробирку.

Опыт 11.2. К продуктам реакции опыта 11.1 добавьте 2...3 мл раствора хлороводородной кислоты. Хорошо встряхните содержимое пробирки. Что происходит с осадком?

Задание 12

Опыт 12.1. В пробирку налейте 1...2 мл раствора сульфата меди (II) и добавьте такой же объем раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка. Встряхните пробирку.

Опыт 12.2. К продуктам реакции опыта 12.1 добавьте 2-3 мл раствора хлороводородной кислоты. Хорошо встряхните содержимое пробирки. Что происходит с осадком?

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Название работы.

2. Цель работы.

3. Для опытов 1-2 кратко опишите наблюдения, составьте таблицу. Ответьте на вопросы

4. Для заданий 1-12 составьте молекулярные, полные и краткие ионно-молекулярные уравнения. Опишите наблюдения по каждому опыту. Укажите, какое вещество образуется в виде осадка, газообразного (летучего) продукта или слабого электролита.

5. Выводы.

3 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Измерение концентраций ионов водорода в растворах электролитов.

Изучение гидролиза солей разных типов и влияния различных факторов на степень гидролиза.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

2.1. Гидролиз солей. Понятие о гидролизе солей

Ионы, образующиеся при диссоциации солей, могут вступать во взаимодействие с молекулами воды, «отрыва» от последних катионы водорода или гидроксид-ионы.

Ионная реакция между солью и водой называется реакцией гидролиза соли. Ее можно рассматривать как реакцию, обратную реакции нейтрализации.

В реакции гидролиза могут вступать только соли, образованные хотя бы одним слабым электролитом, то есть соли слабой кислоты и сильного основания, слабого основания и сильной кислоты, слабой кислоты и слабого основания.

Таблица 3

Гидролиз солей

Соль образована	pH	Пример ионного взаимодействия
Сильным основанием и сильной кислотой	=7	Гидролиза нет
Сильным основанием и слабой кислотой	>7	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
Слабым основанием и сильной кислотой	<7	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
Слабым основанием и слабой кислотой	≈7	$\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$

Величина pH растворов солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами, незначительно отличается от 7, отклоняясь в кислую или щелочную область в зависимости от относительной силы кислоты или основания.

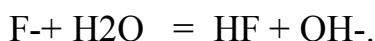
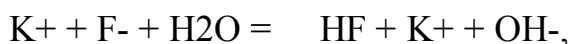
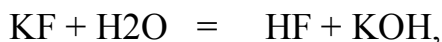
Увеличение температуры раствора, а также уменьшение концентрации соли в нем (т. е. разбавление) благоприятствуют повышению степени гидролиза. При стандартных условиях в не слишком разбавленных растворах гидролиз многозарядных катионов и анионов ограничивается в основном первой стадией,

то есть взаимодействием этого иона только с одной молекулой воды.

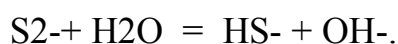
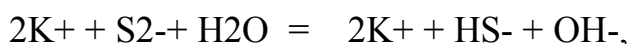
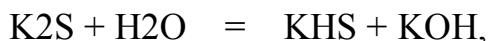
Рассмотрим возможные типы гидролиза растворимых средних солей.

Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания

Процесс носит обратимый характер и называется гидролизом по аниону. В водных растворах таких солей образуются щелочи (реакция среды щелочная) и кислоты (если кислотный остаток однозаряден), например,

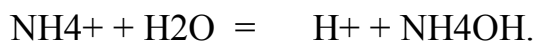
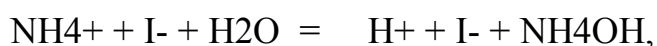
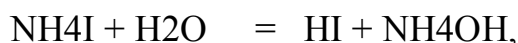


Соли с многозарядными анионами слабых кислот (Na_3PO_4 , K_2S и т. п.) гидролизуются по стадиям (ступеням). На первой ступени гидролиза образуются щелочи и кислые соли, например,

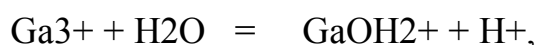
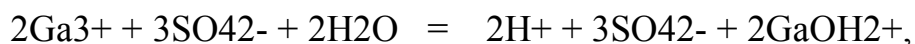


Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты

Процесс носит обратимый характер и называется гидролизом по катиону. В водных растворах таких солей образуются сильные кислоты (реакция среды кислая) и основания (если катион однозаряден), например,



При гидролизе солей с многозарядными катионами (Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ga^{3+} и др.) образуются кислоты и основные соли, например,



Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты при условии,

что заряд хотя бы одного иона соли равен единице

Процесс носит обратимый характер и называется обратимым гидролизом по обоим ионам. Реакция среды зависит от сравнительной силы кислоты и основания,

то есть от соотношения их констант диссоциации (соответственно K_a и K_b).

Возможны три варианта:

$K_a > K_b$ - среда слабокислая;

$K_a = K_b$ - среда нейтральная;

$K_a < K_b$ - среда слабощелочная.

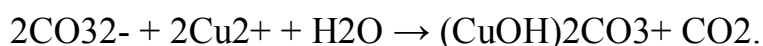
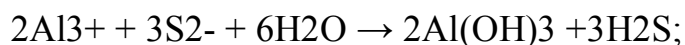
Например: $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{NH}_4\text{OH}$.

Для HF $K_a = 6,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

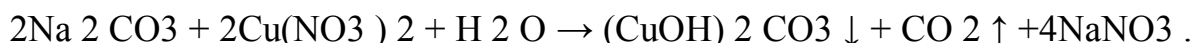
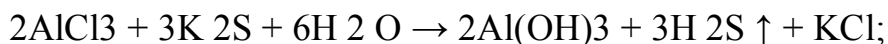
Для NH_4OH $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

$K_a > K_b$ – среда слабокислая.

Отметим, что при смешении растворов солей, содержащих многозарядные кислотные остатки слабых кислот и многозарядные основные остатки слабых оснований, как правило, протекает необратимая реакция гидролиза. Это явление называют взаимным усилением гидролиза.



Отмеченные ионные взаимодействия полностью соответствуют равноправным вариантам необратимого совместного гидролиза двух солей при смешении их растворов, содержащих такие же ионы:



Гидролиз – это эндотермическая реакция (он обратен экзотермической реакции нейтрализации), поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры увеличивает степень гидролиза.

2.2. Произведение растворимости

Для характеристики труднорастворимого сильного электролита принято указывать величину, представляющую собой произведение концентраций ионов в насыщенном растворе этого электролита при определенной температуре. Эта величина называется произведением растворимости электролита и обозначается ПР.

Произведение растворимости характеризует гетерогенное равновесие между осадком и ионами труднорастворимого вещества в растворе.

Например, в насыщенном растворе сульфата кальция гетерогенное равновесие выразится уравнением



тв. раствор

Применяя закон действия масс и зная, что концентрация твердой фазы не входит в выражение константы равновесия (твердое вещество участвует только своей поверхностью), получим

$$K = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}].$$

Итак, в насыщенном растворе труднорастворимого сильного электролита при данной температуре произведение концентрации его ионов есть величина постоянная (ПР):

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}].$$

В общем случае для соединения типа AmBn

$$\text{ПР} = [\text{A}^{+}]^m [\text{B}^{-}]^n.$$

Произведение растворимости характеризует растворимость труднорастворимого сильного электролита при постоянной температуре и при отсутствии в растворе посторонних веществ. Чем меньше величина ПР, тем труднее растворимо вещество и его легче перевести в осадок.

Величина произведения растворимости позволяет вычислить концентрацию насыщенного раствора труднорастворимого сильного электролита.

Так как $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, то

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \text{ПР} = 6,1 \cdot 10^{-5} = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Растворимость труднорастворимых веществ изменяется:

- 1) при введении в раствор электролита, содержащего одноименный с осадком ион;
- 2) в присутствии посторонних электролитов;
- 3) при введении в раствор веществ, способных образовывать растворимые комплексные соединения с ионами труднорастворимого вещества.

Если насыщенный раствор CaSO_4 ввести ионы Ca^{2+} или SO_4^{2-} , равновесие сместится справа налево. Произведение концентрации ионов превысит значение ПР CaSO_4 , и часть электролита перейдет в осадок.

При уменьшении концентрации ионов (например, связывание кислотного остатка ионами водорода) равновесие сместится слева направо. Произведение концентрации ионов в растворе станет меньше величины ПР – произойдет растворение осадка.

Для решения вопроса о выпадении или растворении осадка следует руководствоваться следующим правилом: осадок данного электролита выпадет, если ПР меньше произведения концентрации его ионов; осадок начинает растворяться, если ПР больше произведения концентрации ионов данного электролита. Величины ПР приводятся в приложение 4.

Величина произведения растворимости изменяется с изменением температуры.

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Гидролиз солей

Опыт 1-12. Налейте в 2 пробирки 1,5...2 мл растворов солей (табл. 4). Добавьте по 2-3 капли лакмуса. Отметьте цвет индикатора и определите реакцию среды в этих растворах. Напишите уравнение реакции гидролиза солей.

Таблица 4

Образцы солей для гидролиза

Номер опыта	Раствор	Номер опыта	Раствор
1	Na_2CO_3	7	MgSO_4
2	CH_3COONa	8	MnSO_4
3	Na_3PO_4	9	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
4	NaNO_2	10	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
5	K_3PO_4	11	NH_4Cl
6	Na_2SO_3	12	MnCl_2

Произведение растворимости

Опыт 13. В пробирку налейте 3...4 мл раствора нитрата свинца (0,5 н) и прибавьте 5-6 капель раствора иодида калия. Отметьте цвет осадка. Встряхните пробирку. Полученную смесь разделите пополам. Одна пробирка – контрольная. Во вторую пробирку влейте по каплям раствор углекислого натрия, каждый раз встряхивая пробирку. Что наблюдается? Отметьте окраску осадка. Напишите выражение произведения растворимости и их числовые значения (приложение 3) для полученных труднорастворимых веществ. Объясните переход одного осадка в другой.

Опыт 14. В две пробирки налейте по 2...3 мл хлористого кальция и добавьте по 1 мл оксалата аммония. Затем в одну пробирку добавьте разбавленной соляной кислоты (2 н) до полного растворения осадка, в другую – такой же объем раствора уксусной кислоты (2 н). Что наблюдается? Объясните, почему осадок оксалата кальция растворяется в соляной кислоте и не растворяется в уксусной? Концентрация какого иона влияет на растворение оксалата кальция в кислотах?

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Описание наблюдений, ответы, выводы.

4. Практическое занятие №3

Вычисление энтальпии и энтропии и энергии Гиббса в химических реакциях.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Освоить методику проведения расчётов по химическим уравнениям для определения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, а также выяснять может ли проходить данная реакция при заданных параметрах.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

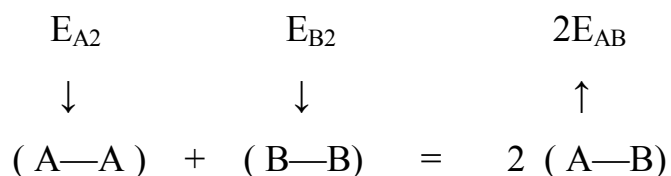
Энергетика химических процессов.

Многие химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии. Это объясняется тем, что при протекании любой химической реакции происходит разрыв химических связей в молекулах исходных веществ и образование новых химических связей в молекулах продуктов реакции. Разрыв химических связей

сопровождается поглощением определённого количества энергии. Образование химических связей—её выделением. В зависимости от соотношения этих количеств в результате реакции энергия выделяется или поглощается.

Например, при протекании реакции $A_2 + B_2 = 2 AB$

Разрываются химические связи в молекулах A_2 и B_2 и образуются новые связи в молекулах AB :



Где E_{A_2} —энергия, которая поглощается при разрыве связи в молекуле A_2 ;

E_{AB} —энергия, которая выделяется при образовании связи в молекуле AB .

Если $(E_{A_2} + E_{B_2}) < 2 E_{AB}$, то в результате реакции энергия выделяется. В этом случае запас энергии в продуктах реакции (AB) меньше запаса энергии в исходных веществах ($A_2 + B_2$). Если $(E_{A_2} + E_{B_2}) > 2 E_{AB}$, то в результате реакции энергия поглощается. В этом случае запас энергии в продуктах реакции (AB) больше запаса энергии в исходных веществах (A_2 и B_2).

Химические реакции, в результате которых теплота выделяется, называются **экзотермическими**.

Химические реакции, в результате которых теплота поглощается, называются **эндотермическими**.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции, называется **тепловым эффектом реакции**.

Для экзотермических реакций $Q > 0$, для эндотермических реакций $Q < 0$.

При постоянном давлении (в открытом сосуде) тепловой эффект реакции равен изменению **энтальпии** (ΔH).

Энтальпия (H) – это величина, которая характеризует запас энергии в веществе (чем больше запас энергии, тем больше энтальпия вещества).

Изменение энтальпии ΔH (дельта аш) равно: $\Delta H = \sum H \text{ продуктов реакции} - \sum H \text{ исходных веществ}$, где Σ —сумма.

Например, для реакции $A + B = C + D$

$$\Delta H = (H_C + H_D) - (H_A + H_B)$$

ΔH , как и Q , называется тепловым эффектом реакции. Связь между ΔH и Q выражается уравнением $\Delta H = -Q$. В результате, если $Q > 0$, то $\Delta H < 0$, и наоборот, если $\Delta H > 0$, то $Q < 0$.

Тепловые эффекты реакций (ΔH) зависят от условий протекания реакций. Обычно тепловые эффекты измеряются при давлении (P) 1 атмосфера, или 101325 Па (паскаль), и температуре 25⁰ С, или 298⁰ К. Эти условия называются стандартными. Тепловые эффекты, измеренные при стандартных условиях, называются **стандартными тепловыми эффектами**. И обозначаются символом ΔH^0 .

Уравнения реакций, в которых записывается величина теплового эффекта, называется **термохимическими**.

Возможность и пределы самопроизвольного протекания реакции при p , и $T = \text{const}$ определяют с учётом энергии Гиббса $G = H - T S$, где H —энтальпия, S —энтропия (мера неупорядоченности системы), T —температура.

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции ΔG называют *энергией Гиббса* химической реакции. В тех случаях, когда $\Delta G < 0$, реакция протекает самопроизвольно.

Величины ΔH , ΔS и ΔG вычисляются на основании следствий из закона Гесса. Изменение энтропии ΔS , энергия Гиббса химической реакции ΔG так же, как и тепловой эффект реакции ΔH , зависит от количества веществ в системе.

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

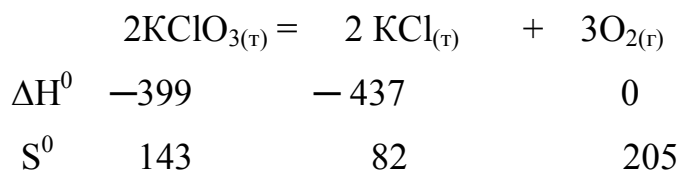
1. Получить задание у преподавателя.
2. Прорешать данные задачи и сделать соответствующие выводы.

Алгоритм вычисления энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

Задача №1.

Определите возможность протекания реакции разложения хлората калия $KClO_3$ при 550⁰ К.

Р е ш е н и е.



n 2 2 3

Расчёт энтальпии ΔH^0 реакции:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta H^0 (\text{реак.}) = [2(-437) + 3(0)] - 2(-399) = -76 \text{ кДж.}$$

Расчёт энтропии ΔS^0 реакции:

$$\Delta S^0 = \sum S^0 (\text{прод.}) - \sum S^0 (\text{реак.}) = (2 \cdot 82 + 3 \cdot 205) - 2 \cdot 143 = 493 \text{ Дж/К} = 0,493 \text{ кДж/К}$$

Расчёт энергии Гиббса ΔG^0_T реакции:

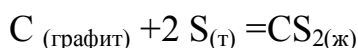
$$\Delta G^0_{550} = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -76 - 550 \cdot 0,493 = -347 \text{ кДж.}$$

Ответ: для данной реакции $\Delta G^0_T < 0$, реакция возможна.

Вопросы для самоконтроля.

1. Что такое энтальпия, энтропия и энергия Гиббса химической реакции?
2. Рассчитайте энергию Гиббса реакции $\text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(т)}$ при 25^0C
3. В чём заключается сущность и механизм химической реакции?
4. Что представляет собой активированный комплекс? Какие молекулы называются активными? Как называют энергию, которая необходима для активации молекул?

5. Рассчитайте ΔH^0 , ΔS^0 , и ΔG^0_{298} следующей реакции:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление с кинетическими закономерностями протекания химических реакций, с особенностями обратимых химических взаимодействий; экспериментальное изучение влияния различных факторов на скорость реакции и направление смещения химического равновесия.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

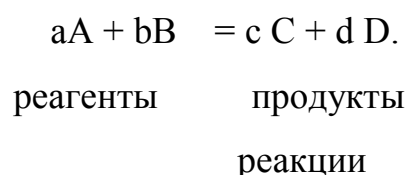
Скорость химической реакции

Химические взаимодействия осуществляются как в определенной облас-

ти пространства, так и в определенном временном интервале. Это позволяет характеризовать химический процесс величиной скорости. Диапазон скоростей химических реакций широк: реакция может завершиться за доли секунды (взрыв), продолжаться в течение нескольких лет или даже нескольких геологических периодов. К числу медленно протекающих процессов можно отнести, например, коррозию металлов, фотосинтез. Для завершения реакции ферментации виноградного сока, в результате которого образуется вино, требуется несколько месяцев.

По характеру протекания химические реакции делят на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные процессы происходят в однофазной, однородной (гомогенной) среде. Для таких процессов характерным является протекание химического взаимодействия равномерно по всему объему реакционной системы. Примерами могут служить газовые реакции или реакции в растворах. Гетерогенные химические реакции происходят в многофазной, неоднородной (гетерогенной) среде. В этом случае химический процесс происходит на поверхности раздела фаз. Например, опустив цинковую пластинку в раствор кислоты, можно наблюдать выделение газообразных продуктов исключительно на поверхности металлической пластинки.

В ходе химической реакции концентрации веществ непрерывно изменяются: исходные вещества расходятся – их концентрации понижаются, продукты реакции накапливаются – их концентрации растут. Химическую реакцию принято отображать химическим уравнением, в левой части (слева от знака равенства) которого представляют формулы исходных веществ (реагентов), а в правой части (справа от знака равенства) – формулы конечных веществ (продуктов взаимодействия).



Среднюю скорость гомогенной реакции можно оценить изменением концентраций веществ (ΔC) в единицу времени (τ). Поскольку величина скорости может быть только положительной, берется модуль соответствующего отноше-

ния):

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} .$$

Истинная, или мгновенная, скорость гомогенной реакции (скорость в данный момент времени) выражается пределом, к которому стремится отношение ΔC при $\Delta \tau \rightarrow 0$, т. е. первой производной концентрации по времени:

$\Delta \tau$

$$v = \frac{dC}{dt} .$$

Для экспериментального определения величины скорости химической реакции необходимо следить за концентрацией исходных веществ и продуктов реакции через определенные промежутки времени. Если одним из продуктов реакции является газ, наблюдение за изменением его объема позволяет оценить и скорость реакции.

В первом приближении скорость реакции можно оценить по величине

$$v = \frac{1}{\tau} , \text{ где } \tau \text{ — интервал времени, проходящий от момента введения исходных}$$

веществ в реакцию до момента обнаружения каких-либо видимых изменений в системе (изменение цвета, прозрачности, образования осадка и т. п.). Такая временная характеристика скорости реакции наиболее проста в экспериментальном отношении и может быть использована (как относительная величина) для сравнения скоростей химических реакций, проводимых при разных условиях. Это позволяет изучать зависимость скорости реакции от различных факторов.

Действительно, одна и та же реакция может характеризоваться разными значениями скоростей при разных условиях ее проведения. Так, нагревание повышает скорость любой реакции, охлаждение замедляет химические процессы

(именно это обстоятельство мы используем при хранении продуктов питания в холодильнике). Концентрированная кислота, как правило, энергичнее растворяет металл, чем разбавленная. Попытка поджечь кусочек сахара закончится неудачно, однако, если предварительно посыпать этот кусочек пеплом сигареты, он ярко вспыхивает и быстро сгорает. Обычное железо окисляется кислородом воздуха очень медленно, тогда как мелкодисперсный железный порошок (так называемое пирофорное железо) на воздухе самовозгорается; смесь паров бензина и воздуха взрывается, а жидкий бензин горит достаточно спокойно.

Можно обобщить многочисленные наблюдения подобного рода и сформулировать основные факторы, от которых зависит величина скорости химических реакций:

- природа реагирующих веществ,
- температура,
- давление,
- концентрации реагирующих веществ,
- катализаторы,
- площадь поверхности (для реакций с участием твердых веществ).

Температурный фактор широко используется на практике для ускорения или замедления химических взаимодействий. Скорость большинства химических реакций резко возрастает с увеличением температуры. Приблизительно увеличение скорости при нагревании можно оценить с помощью правила Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 ... 50 °С скорость реакции увеличивается примерно в 2 – 4 раза. Формула Вант-Гоффа позволяет рассчитать, во сколько раз возрастает скорость реакции при заданном увеличении температуры:

$$\frac{v_{t2}}{v_{t1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где v_{t2} – скорость реакции при температуре t_2 ,

v_{t1} – скорость реакции при температуре t_1 ,

γ – температурный коэффициент реакции.

Зависимость скорости реакции $a A + b B = c C + d D$ от текущих концентраций реагирующих веществ выражается кинетическим уравнением:

$$v = k C_A^m \cdot C_B^n$$

где C_A, C_B – текущие концентрации веществ А и В соответственно,

k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции,

m – частный порядок реакции по реагенту А,

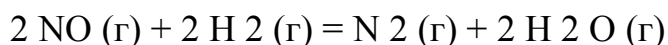
n – частный порядок реакции по реагенту В.

Сумма частных порядков ($m + n$) называется общим порядком реакции.

Следует иметь в виду, что в кинетическое уравнение гетерогенной реакции записывают только концентрации газообразных веществ (для систем «газ–жидкость» или «газ–твердая фаза») и растворенных веществ (для систем «раствор–твердая фаза»).

Частный порядок реакции по данному реагенту указывает на характер зависимости скорости реакции от концентрации этого реагента. Порядок реакции является постоянной величиной, которая может принимать не только целочисленные, но и дробные значения. Порядок реакции существенно зависит от механизма процесса и чаще всего не совпадает с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

Пример 2. Экспериментальное изучение реакции



показывает, что при увеличении концентрации оксида азота (II) вдвое скорость реакции возрастает в четыре раза, тогда как повышение концентрации водорода в два раза увеличивает скорость реакции также в два раза. Вычислить порядки реакции по NO и H₂ и общий порядок реакции.

Приведенные опытные данные свидетельствуют о том, что скорость данной реакции пропорциональна величинам $C(\text{NO})$ и $C(\text{H}_2)^2$ и, следовательно, характеризуется кинетическим уравнением

$$v = C(\text{NO})^2 \cdot C(\text{H}_2)^2$$

Следовательно, эта реакция имеет второй порядок по оксиду азота (II) и

первый порядок по водороду. Общий порядок данной реакции равен $2 + 1 = 3$.

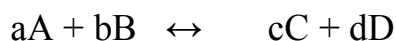
Химическое равновесие

Большинство химических реакций обратимы: наряду с прямой реакцией (взаимодействием исходных веществ) происходит и обратная (взаимодействие продуктов реакции между собой). Поскольку каждая из реакций непрерывно поставляет реагенты для реакции противоположного направления, ни одна из них не прекращается, и вся система, в целом, носит динамический характер. В уравнениях подобных реакций вместо знака равенства ставят знак обратимости: \leftrightarrow

В некоторый момент времени скорости прямого и обратного процессов выравниваются – в системе устанавливается химическое равновесие. Химическое равновесие является динамическим равновесием, поскольку при нем два противоположно направленных процесса протекают с равными скоростями.

Концентрации веществ в состоянии равновесия называются равновесными концентрациями, они взаимосвязаны – изменение одной из них влечет за собой немедленное изменение остальных. Равновесные концентрации, в отличие от текущих концентраций, принято обозначать следующим образом: химическая формула данного вещества заключается в квадратные скобки, например $[NO]$ – равновесная концентрация оксида азота (II).

Экспериментальные исследования показывают, что для обратимой реакции общего вида



в состоянии равновесия выполняется следующее соотношение между равновесными концентрациями веществ:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Приведенное соотношение есть математическое выражение закона химического равновесия (закона действия масс). Оно показывает, что произведения равновесных концентраций (в степенях, показатели которых равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам) исходных веществ и продуктов

реакции связаны друг с другом через постоянную величину K_c , называемую константой химического равновесия.

В случае гетерогенной системы следует учесть, что концентрации твердых и жидких индивидуальных веществ в выражение константы равновесия не входят.

Выражение константы равновесия через концентрации веществ чаще всего используют для реакций в растворах. Для реакций с участием газов константу равновесия целесообразнее выражать через парциальные давления газов, в этом случае ее обозначают символом K_p . Например, для реакции



$$K_p = p^2 \text{NOCl} / p \text{NO} \cdot p \text{Cl}_2$$

Пример 3. Составить выражение для константы равновесия:



Данное равновесие является примером гомогенного химического равновесия: все участники процесса – газообразные вещества.

$$K_p = \frac{p^2 \text{NH}_3}{p \text{N}_2 \cdot p^3 \text{H}_2}$$

Пример 4. Составить выражение для константы равновесия:

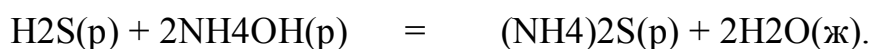


Это равновесие является гетерогенным. При составлении выражения для константы равновесия следует помнить об особенностях, связанных с концентрациями твердых веществ, поэтому

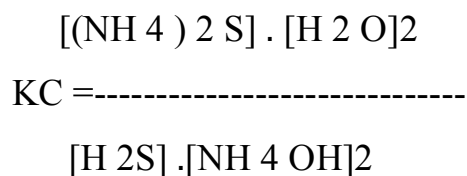
$$K_p = p \text{CO}_2,$$

где $p \text{CO}_2$ – парциальное давление диоксида углерода.

Пример 5. Составить выражение для константы равновесия:



Гомогенная реакция в растворе характеризуется следующим выражением для константы равновесия:



Химическая система, достигшая состояния равновесия, будет находиться в нем до тех пор, пока не изменятся те условия, при которых это равновесие установилось. Изменение состояния равновесия в результате изменения внешних условий называют смещением химического равновесия.

Если в результате изменения внешних условий начинает преобладать прямая реакция, то говорят, что равновесие сместилось вправо. Напротив, преимущественное ускорение обратной реакции, расценивается как смещение равновесия влево.

Направление смещения равновесия можно прогнозировать с помощью принципа Ле Шателье:

Если на равновесную систему оказать воздействие, изменив условия, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится так, чтобы оказанное воздействие уменьшилось.

Иными словами, при нарушении равновесия система стремится вновь вернуться в равновесное состояние (оно наиболее выгодно энергетически), поэтому при оказании на систему какого-либо воздействия ускоряется та реакция, протекание которой максимально противодействует вмешательству извне.

На практике для смещения химического равновесия чаще всего используют изменения:

- температуры,
- общего давления,
- концентраций (парциальных давлений) веществ.

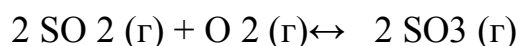
Влияние температуры на положение химического равновесия зависит от знака и величины изменения энтальпии (ΔH).

Отрицательные величины ΔH ($\Delta H < 0$) характеризуют процессы, сопровождающиеся выделением тепла. Такие процессы называют экзотермическими. Положительные величины ΔH ($\Delta H > 0$) отвечают процессам, протекающим с поглощением тепла. Такие процессы называют эндотермическими.

В соответствии с принципом Ле Шателье, повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$), понижение температуры, напротив, благоприятствует протеканию экзотермической реакции ($\Delta H < 0$). Обратите внимание: величина ΔH , указанная в химическом уравнении, соответствует прямой реакции. Величина ΔH обратной реакции имеет то же значение по абсолютной величине, но противоположна по знаку!

Давление разумно менять в тех системах, где хотя бы один из участников находится в газообразном состоянии и объем реакционной смеси в ходе реакции изменяется. Повышение давления смещает равновесие в сторону протекания реакции, в которой происходит уменьшение количеств газообразных веществ. Понижение давления – в сторону реакции с увеличением количеств газообразных веществ.

Информацию о количествах веществ, выражаемых в моль, легко получить из уравнения реакции (стехиометрические коэффициенты при соответствующих формулах). Например, в прямой реакции



2 моль диоксида серы (SO_2) взаимодействует с 1 моль кислорода (O_2) и при этом образуется 2 моль триоксида серы (SO_3), т. е. из трех моль исходных газообразных веществ образуется два моль газообразного продукта (количества газов уменьшаются).

Изменение концентраций веществ – наиболее действенный фактор для смещения равновесия в растворах, где влияния температуры и давления незначительны. Добавление в реакционную смесь какого-либо вещества смещает равновесие в сторону той реакции, где это вещество расходуется (его концентрация понижается). Отвод какого-либо вещества из реакционной системы – в сторону реакции, где данное вещество образуется (его концентрация повышается). Очевидно, добавление исходных веществ сместит равновесие в сторону прямой реакции, а добавление продуктов – в сторону обратной.

Пример 6. Какими изменениями температуры, давления и концентраций веществ можно сместить равновесие влево в системе:



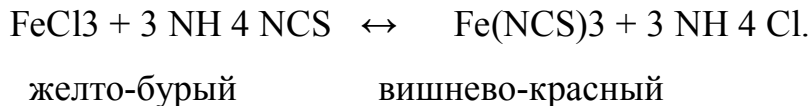
Смещение равновесия влево означает его смещение в сторону обратной реакции. Тепловой эффект обратной реакции будет иметь противоположный знак: $\Delta H < 0$ (тепло выделяется). Следовательно, для смещения равновесия в указанном направлении температуру следует понизить (по сравнению с равновесной).

В обратной реакции из четырех моль газов (1 моль CO + 3 моль H₂) образуется только два (1 моль CH₄ + 1 моль H₂), следовательно, эта реакция характеризуется уменьшением количества газообразных веществ. По этой причине для смещения равновесия в сторону обратной реакции следует повысить давление в системе.

Добавление CO или H₂, которые в обратной реакции расходуются, а также отвод из реакционной системы CH₄ или H₂O, которые в той же реакции образуются, также сместят равновесие влево.

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Изучение влияния изменения концентраций на положение химического равновесия в системе:



Раствор исходных реагентов имеет желто-бурую окраску за счет хлорида железа (III), тогда как один из продуктов – тиоцианат железа (III) придает раствору темно-красный цвет. Поэтому о направлении смещения равновесия можно судить по изменению цвета реакционной смеси.

Налейте в химический стакан равные объемы разбавленных растворов хлорида железа (III) и тиоцианата аммония. Полученный раствор налейте в четыре пробирки. Одну из них оставьте в качестве эталона, цвет в ней примите за цвет системы в исходном состоянии.

Форма 3

Изменение интенсивно-

Направление смещения

Номер Химическая формула до- сти окраски по отноше-

равновесия
 пробирки бавляемого вещества нию к эталону
 (влево, вправо)
 (усиление, ослабление)

- | | |
|---|---------------------|
| 1 | FeCl ₃ |
| 2 | NH ₄ NCS |
| 3 | NH ₄ Cl |

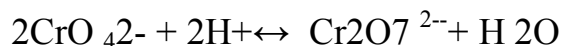
Для изучения влияния концентрации на положение химического равновесия добавляйте небольшими порциями в каждую из трех пробирок с реакционной смесью:

- в первую - насыщенный раствор хлорида железа (III),
 - во вторую – насыщенный раствор тиоцианата аммония,
 - в третью - кристаллический хлорид аммония
- до тех пор, пока не станет заметным изменение окраски раствора.

Сравните с эталоном интенсивность окраски в пробирках.

Результаты наблюдений сведите в таблицу по форме 1. Объясните наблюдаемые явления с помощью принципа Ле Шателье. Напишите выражение для константы равновесия. Сделайте обобщенный вывод о влиянии изменения концентраций исходных и конечных веществ на положение равновесия.

Опыт 2. Изучение влияния концентраций на положение химического равновесия в системе:



Взаимное превращение хромат- (CrO₄²⁻) и дихромат- (Cr₂O₇²⁻) ионов происходит под влиянием изменения кислотности среды, определяемой концентрацией ионов водорода H⁺. Добавление в систему кислоты повышает концентрацию ионов H⁺, напротив, добавление щелочи вызывает связывание ионов H⁺ в малодиссоциирующие молекулы воды (H⁺ + OH⁻ → H₂O) и концентрация ионов H⁺ понижается.

Направление смещения равновесия легко контролировать по изменению цвета: раствор, содержащий $(\text{CrO}_4)^{2-}$, и раствор, содержащий ионы $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, имеют разную окраску.

Для наблюдения указанных явлений налейте в одну пробирку 2-3 мл раствора хромата калия (K_2CrO_4), а в другую 2-3 мл раствора дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и отметьте цвет каждого из них. Оставьте обе пробирки в качестве эталонов окраски.

В третью пробирку налейте 1-2 мл хромата калия и добавьте к нему по каплям раствор серной кислоты до изменения цвета раствора. Отметьте полученный цвет, сравнивая его с цветом эталонов.

Затем к этому же раствору добавьте по каплям раствор щелочи и вновь отметьте цвет раствора, сравнивая его с эталонами.

Объясните наблюдаемые явления с помощью принципа Ле Шателье. Составьте выражение для константы равновесия данной системы. Укажите направление смещения равновесия в зависимости от увеличения или уменьшения концентрации ионов H^+ . Какой из двух ионов более устойчив в кислой среде? Какой – в щелочной?

Сделайте обобщенный вывод о влиянии изменения концентрации исходных и конечных веществ на положение химического равновесия. \leftrightarrow

Опыт 3. Изучение влияния температуры на положение химического равновесия в системе:



нейтральный	щелочной
раствор	раствор

Протекание прямого и обратного процессов в данной системе связано с изменением кислотно-основного характера среды. В результате протекания прямого процесса образуются гидроксидные ионы OH^- и среда становится щелочной. Обратный процесс приводит к образованию нейтральной среды ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). О направлении смещения химического равновесия в данной системе можно судить по изменению цвета растворов в присутствии кислотно-основного индикатора.

тора фенолфталеина.

Прежде, чем приступать к исследованию равновесия, изучите поведение указанного индикатора в щелочной и нейтральной средах. Для этого добавьте несколько капель индикатора в пробирки, в одну из которых налит раствор щелочи, а в другую дистиллированная вода. Отметьте цвет в каждом случае.

В коническую колбу налейте 40 мл дистиллированной воды и добавьте 2 мл раствора аммиака. Прибавьте несколько капель (не более!) фенолфталеина и перемешайте раствор (он должен быть бледно-розовым). Отлейте 1 – 2 мл полученного раствора в пробирку и нагрейте ее на спиртовке до изменения окраски. Охладите пробирку холодной водой (под краном). Отметьте характер изменения окраски.

Объясните наблюдаемые явления с помощью принципа Ле Шателье.

Укажите направление смещения равновесия в зависимости от повышения или понижения температуры. Сделайте обобщенный вывод о влиянии температуры на положение равновесия.

Опыт 4. Изучение влияния температуры на положение химического равновесия в системе:



При взаимодействии иода с крахмалом образуется окрашенное в синий цвет вещество сложного состава, которое условно назовем «иодокрахмалом».

В две пробирки налейте по 5 мл раствора крахмала и добавьте по каплям раствор иода до появления синей окраски. Одну из пробирок оставьте для сравнения, другую нагрейте. Отметьте изменение окраски. Охладите пробирку водой (под краном). Сравните цвет в обеих пробирках.

Объясните наблюдаемые явления с помощью принципа Ле Шателье.

Укажите направление смещения равновесия в зависимости от повышения или

понижения температуры. Сделайте обобщенный вывод о влиянии температуры на положение равновесия.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Для опытов 1 – 4: уравнения изучаемых в опыте реакций, описание наблюдаемых явлений.
4. Выводы.

5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление со свойствами комплексных соединений, способами их получения и устойчивостью в растворах. Получение навыков составления реакций образования и разрушения комплексных соединений, окислительно-восстановительных реакций с их участием.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Комплексными называются соединения, образованные сочетаниями отдельных компонентов – электронейтральных молекул простых и сложных веществ.

Существование комплексных соединений необъяснимо в рамках представлений о формальной валентности или степени окисления. Теория, объясняющая строение таких соединений, была предложена А. Вернером. Она полу-

чила название координационной теории. Её основные положения сводятся к следующему:

1. Один из основных компонентов комплексного соединения – центральный атом или центральный ион, иначе - комплексообразователь М.

Чаще всего комплексообразователем является ион d- элемента, но известны комплексы с ионами s- или p-элементов в роли центральных ионов.

0

Комплексообразователем может быть и нейтральный атом, например Fe .

2. Комплексообразователь координирует (удерживает вокруг себя) некоторое число одинаковых или разных лигандов:



В качестве лигандов могут выступать как анионы, так и нейтральные молекулы, атомы в которых имеют неподеленные электронные пары, или молекулы, атомы в которых связаны π -связями, например:

F-, Cl- , Br- , I- , OH- , CN- , SCN- , NO₂- , SO₄²⁻ , S₂O₃²⁻, H₂O, NH₃, CH₂=CH₂, C₆H₆.

Общее число лигандов при данном центральном ионе – координационное число – зависит от его природы, заряда и от природы лигандов. Чаще всего встречаются следующие координационные числа:

Заряд комплексообразователя	+1	+2	+3	+4
Типичное координационное число	2	4, 6	4, 6	8

Число координационных мест, занимаемых лигандом, характеризует его координационную емкость или дентатность к монодентатным лигандам относятся:

А) однозарядные анионы (OH⁻ , F⁻ , Cl⁻ , I⁻ , NO⁻ , CN⁻ , CNS⁻);

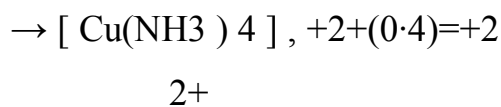
Б) нейтральные молекулы (H_2O , NH_3).

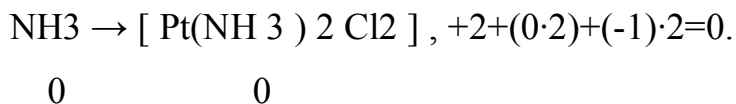
Бидентатные лиганды такие, как двухзарядные анионы (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), содержат по два атома, способных соединяться с центральным ионом. Среди бидентатных лигандов есть и нейтральные молекулы, например этилендиамин $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$.

3. Комплексообразователь с координированными лигандами образует внутреннюю координационную сферу. При записи химической формулы внутренняя координационная сфера заключается в квадратные скобки. В зависимости от зарядов комплексообразователя и лигандов комплекс представляет собой анион, катион или нейтральную молекулу. Например:



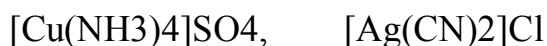
Заряд комплекса подсчитывают как алгебраическую сумму зарядов всех составляющих его частиц (считая все заряды целочисленными). Незаряженным центральным атомам и лигандам – нейтральным молекулам приписывается нулевой заряд, например:



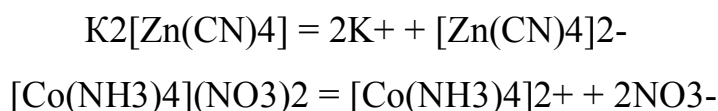


Cl⁻

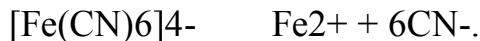
4. Заряд комплексного иона уравнивается зарядами соответствующих противоионов, образующих внешнюю координационную сферу (записываются за квадратными скобками), например:



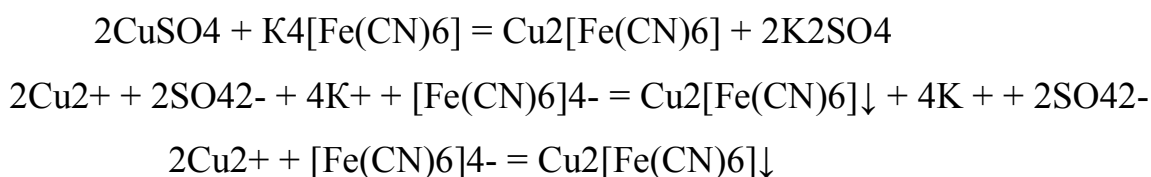
5. В водных растворах комплексные соединения диссоциируют на ионы. Первичная диссоциация на комплексный ион и противоионы внешней координационной сферы протекает как диссоциация сильного электролита, то есть практически полностью:



Сами комплексные ионы также способны к диссоциации в водных растворах, но эта диссоциация протекает обратимо, как у слабых электролитов:



Это учитывается при составлении ионно-молекулярных уравнений реакций, протекающих с образованием комплексов или с их участием, например:



6. Равновесие диссоциации комплексного иона характеризуется константой нестойкости:



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

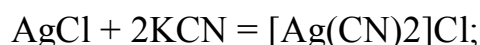
Чем меньше константа нестойкости, тем в меньшей степени диссоциирует комплексный ион, тем он прочнее. В приложении приведены K_n для некоторых комплексов.

Образование и разрушение комплексного иона объясняется смещением равновесия его диссоциации. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие в растворе аммиачного комплекса серебра смещается в сторону образования комплекса (влево) при увеличении концентрации Ag^+ и/или NH_3 . При уменьшении концентрации этих частиц в растворе равновесие смещается вправо и комплексный ион разрушается. Это может быть обусловлено связыванием центрального иона или лигандов в какие-либо соединения, более прочные, чем комплекс. Например, при добавлении азотной кислоты к раствору $[Ag(NH_3)_2]Cl$ происходит разрушение комплекса вследствие образования ионов NH_4^+ , в котором аммиак связан с ионом водорода более прочно:



Для $[Ag(NH_3)_2]^+$ $K_n = 9.3 \cdot 10^{-8}$, а для NH_4^+ $K_n = 6 \cdot 10^{-10}$.

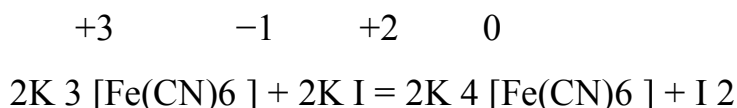
Многие комплексные соединения хорошо растворимы в воде, поэтому комплексообразование используется для перевода в раствор трудно-растворимых соединений. Так, осадок хлорида серебра растворяется в избытке цианида калия, поскольку ион серебра связан в ионе $[Ag(CN)_2]^-$ более прочно, чем в $AgCl$



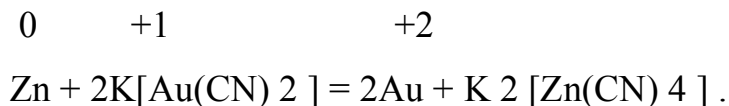
$ПРАgCl = 5 \cdot 10^{-8}$; для $[Ag(CN)_2]^-$ — $K_n = 1,1 \cdot 10^{-21}$.

Комплексные соединения могут участвовать в окислительно-восстано-

вительных реакциях, например с изменением степени окисления центрального иона. При этом сам комплексный ион может сохраняться:



или разрушаться:



3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. В две пробирки налейте по 1...2 мл раствора трихлорида железа FeCl_3 . В одну пробирку добавьте 1 мл раствора гидроксида натрия NaOH , в другую – 1 мл роданида аммония NH_4CNS . Отметьте наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. В две другие пробирки налейте по 1...2 мл раствора гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавьте в одну – равный объем щелочи, в другую – раствор роданида аммония. Что наблюдается? Объясните, почему $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ не дает реакций, характерных для иона Fe^{3+} .

Опыт 2. В пробирку налейте 1 мл раствора нитрата серебра AgNO_3 и добавьте равный объем раствора хлорида натрия NaCl . Полученный осадок растворите, добавляя по каплям 25 %-ный раствор аммиака NH_3 до образования хлорида диамминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. В полученный раствор опустите кусочек металлического цинка. Что наблюдается на его поверхности? Напишите уравнения всех реакций.

Опыт 3. Приготовьте раствор сульфата железа (II) FeSO_4 в 1...2 мл воды, добавьте к нему равный объем раствора гидроксида натрия NaOH . Отметьте наблюдаемые явления. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-

молекулярной форме. В другую пробирку налейте 1...2 мл раствор гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и добавьте к нему равный объем раствора щелочи. Что наблюдается? Объясните, почему $K_4[Fe(CN)_6]$ не дает реакций, характерных для иона Fe^{2+} .

Опыт 4. В пробирку налейте 1 мл раствора иодида калия KI , добавьте равный объем разбавленной соляной кислоты и 1 мл бензола или бензина. Отметьте, что слой органического растворителя остается бесцветным. Добавьте небольшое количество кристаллического гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ и перемешайте раствор. Почему изменяется цвет органического растворителя? Напишите уравнение реакции, учитывая, что $K_3[Fe(CN)_6]$ превращается в $K_4[Fe(CN)_6]$.

Опыт 5. Налейте в пробирку 2-3 капли раствора нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2$ и добавьте 1 мл раствора гидроксида натрия $NaOH$. Отметьте цвет образующегося осадка оксида ртути (II) и составьте уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

В другую пробирку налейте 2-3 капли раствора нитрата ртути и добавьте раствор иодида калия KI до растворения выпадающего вначале осадка. Отметьте цвет осадка и раствора и напишите уравнения реакции образования трудно-растворимого иодида ртути (II) и дальнейшего его растворения с образованием тетраиодомеркурата (II) калия $K_2[HgI_4]$ в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

К полученному раствору добавьте 1 мл раствора щелочи. Образуется ли осадок HgO ? Объясните наблюдаемое явление.

Опыт 6. В пробирку налейте 1 мл раствора перманганата калия $KMnO_4$, добавьте равный объем раствора серной кислоты, затем по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ до обесцвечивания раствора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что $K_4[Fe(CN)_6]$ превращается в $K_3[Fe(CN)_6]$, а

перманганат-ион переходит в катион Mn^{2+} .

Опыт 7. Налейте в пробирку 1...2 мл раствора трихлорида железа $FeCl_3$ и проведите качественную реакцию на ион Fe^{3+} , добавив 1-2 капли раствора роданида аммония NH_4CNS . Отметьте наблюдаемое явление и составьте уравнение образования гексароданоферрата (III) аммония $(NH_4)_3[Fe(NCS)_6]$ в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

В другую пробирку налейте 1...2 мл раствора $FeCl_3$ и добавьте 1...2 мл концентрированной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Что наблюдается? Составьте уравнение образования комплексного соединения $H_3[Fe(PO_4)_2]$. К полученному раствору добавьте 1-2 капли раствора роданида аммония. Изменяется ли окраска раствора? Объясните наблюдаемое явление.

Опыт 8. В пробирку налейте 1 мл раствора дихлорида кобальта $CoCl_2$, 1 мл раствора хлорида аммония NH_4Cl и 2 мл 25%-ного раствора аммиака NH_3 . Отметьте цвет образующегося раствора хлорида гексамминкобальта (II) $[Co(NH_3)_6]Cl_2$. К полученному раствору добавьте 2 мл раствора пероксида водорода H_2O_2 и нагрейте реакционную смесь. Как изменяется цвет раствора вследствие перехода Co (II) в Co (III)? Составьте уравнения всех реакций, учитывая, что координационное число Co (III) равно 6.

Опыт 9. Налейте в пробирку 1...2 мл раствора сульфата меди $CuSO_4$ и добавьте равный объем раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметьте цвет образующегося осадка $Cu_2[Fe(CN)_6]$ и составьте уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 10. Налейте в пробирку 1...2 мл раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и добавьте равный объем раствора хлорида натрия $NaCl$. К полученному осадку добавьте по каплям 25 %-ный раствор аммиака NH_3 до полного растворения хлорида серебра, обусловленного образованием хлорида диамминсеребра $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Полученный раствор разделите на две пробирки. В одну добавьте насыщенный раствор хлорида натрия, в другую – раствор иодида калия KI. Что наблюдается? Объясните отсутствие осадка в первом случае и наличие его во втором. При объяснении учтите величины ПР галогенидов серебра и Кн комплекса (см. приложения 4 и 5). Напишите уравнения всех реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 11. Налейте в пробирку 1...2 мл раствора нитрата серебра AgNO₃ и добавьте равный объем раствора хлорида натрия NaCl. К полученному осадку добавьте раствор тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ до полного растворения хлорида серебра, обусловленного образованием бис(тиосульфато)аргентата натрия Na₃[Ag(S₂O₃)₂].

Полученный раствор разделите на две пробирки. В одну добавьте равный объем раствора бромид калия KBr, в другую – раствор сульфида натрия Na₂S. Что наблюдается? Объясните отсутствие осадка в первом случае и наличие его во втором. При объяснении учтите величины ПР соединений серебра и Кн комплекса (см. приложения 4 и 5).

Напишите уравнения всех реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 12. Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфата меди CuSO₄ и добавляйте по каплям 25 %-ный раствор аммиака NH₃. Выпадающий вначале осадок основной соли в дальнейшем растворяется вследствие образования сульфата тетраамминмеди [Cu(NH₃)₄]SO₄.

К полученному раствору добавьте раствор соляной кислоты HCl. Отметьте изменение цвета раствора. На основании результатов опыта сделайте вывод об относительной устойчивости ионов NH₄⁺ и [Cu(NH₃)₄]²⁺ в данных условиях.

Напишите уравнения всех реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Номер задания и опыта.
4. Краткое описание наблюдений.
5. Уравнения реакций: для реакций ионного обмена, образования и разрушения комплексных соединений – в молекулярной и ионно-молекулярной форме; для окислительно-восстановительных реакций – с указанием окислителя и восстановителя, процессов окисления и восстановления, расстановка коэффициентов – методом электронно-ионных уравнений.
6. Выводы (ответы на вопросы).

7.ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение общих и характерных реакций катионов. Качественный анализ смеси катионов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Простые вещества, состоящие из атомов одного и того же элемента, распространены в природе значительно в меньшей степени, чем химические соединения элементов друг с другом, причем на практике почти всегда мы имеем дело с многокомпонентными смесями, содержащими несколько веществ. Анализ неизвестного вещества всегда начинают с его идентификации, т. е. определения его качественного элементного состава.

Теоретическую основу качественного анализа составляет Периодический закон Д. И. Менделеева, из которого следует, что свойства химических

элементов определяются электронным строением их атомов и закономерно изменяются с изменением атомного номера. В химическом анализе имеют дело преимущественно с водными растворами электролитов, поэтому аналитическими реакциями открывают не химические вещества, а образующиеся из них катионы и анионы.

Одни элементы существуют в водных растворах преимущественно в форме катионов. Это элементы групп IA (Li^+ , Na^+ , K^+), IB (Cu^{2+} , Ag^+), IIA (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), IIIB (Zn^{2+} , Cd^{2+}), IIIA (Al^{3+}), IVA (Sn^{2+} , Pb^{2+}), VIIIB (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Другие элементы могут существовать как в форме катионов, так и в форме анионов: Cr^{3+} и CrO_4^{2-} , Mn^{2+} и MnO_4^- . Способность элемента образовывать различные типы ионов определяется его электроотрицательностью.

Для того чтобы примеси не мешали обнаружить конкретный ион, применяют особые методики разделения ионов, т. е. проводят систематический анализ смесей. В качественном анализе неорганических веществ анализ катионов и анионов осуществляют отдельно.

К наиболее важным аналитическим свойствам относятся способность элементов образовывать различные типы ионов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства этих ионов, способность их к комплексообразованию.

Аналитические реакции подразделяются на реакции отделения (разделения) ионов и реакции обнаружения (открытия) ионов.

Реакции разделения ионов осуществляют с помощью общих и групповых реагентов. Общими называются такие реакции, которые свойственны некоторому большинству ионов; используемые для этого реактивы тоже называют общими. Например, общей реакцией для ионов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и Pb^{2+} является взаимодействие с серной кислотой или ее растворимыми солями: во всех случаях выпадают белые кристаллические осадки.

Групповыми реакциями называют такие, которые служат для выделения из раствора определенных групп ионов, называемых аналитическими груп-

пами. Применяемые при этом реагенты называют групповыми.

Все катионы делят на 6 аналитических групп, каждая группа (кроме I) имеет свой групповой реагент.

I группа: K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

Группового реагента нет.

2^+ 2^+

II группа: Ag^+ , Pb , Hg_2 .

Групповой реагент: 2М раствор HCl.

2^+ 2^+ 2^+

III группа: Ba , Sr , Ca .

Групповой реагент: 1М раствор H_2SO_4 .

3^+ 3^+ 2^+ 3^+ $+5$ 2^+ $+4$

IV группа: Al , Cr , Zn , As , As , Sn , Sn .

Групповой реагент: 4н раствор NaOH.

2^+ 2^+ 2^+ 3^+ 3^+ 3^+ $+5$

V группа: Mg , Mn , Fe , Fe , Bi , Sb , Sb .

Групповой реагент: 25-ный % раствор NH_4OH .

2^+ 2^+ 2^+ 2^+ 2^+

VI группа: Cu , Hg , Cd , Co , Ni .

Групповой реагент: 25-ный % раствор NH_4OH .

Групповые реакции и реагенты обычно используют:

а) для обнаружения в растворе катионов, входящих в данную аналитическую группу;

б) полного отделения катионов данной группы от других ионов.

Выделение из анализируемой смеси той или иной группы ионов основано на образовании и растворении осадков с различными реактивами. В качестве групповых реактивов используются растворимые сульфиды (сероводород, сульфиды натрия, калия или аммония), щелочи, гидроксид аммония и др.

Для открытия элементов используют характерные (частные) и специфические реакции.

Характерной называется реакция, свойственная данному иону. Напри-

мер, ион железа Fe^{3+} может быть обнаружен с помощью следующих характерных реакций: а) с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (синий осадок); б) с NH_4NCS (красное окрашивание раствора); в) с NaOH (бурый осадок).

Однако специфической, т. е. присущей только данному иону, является только реакция с гексацианоферратом (II) калия, позволяющая открыть ион Fe^{3+} в присутствии всех других ионов. Строго специфических реакций сравнительно немного, однако при создании оптимальных условий анализа (рН раствора, температура, удаление мешающих ионов и пр.) специфичность реакций может быть повышена.

Селективными, или избирательными, реакциями считают реакции, дающие одинаковые или сходные признаки с ограниченным числом ионов (2 – 5). К высокоселективным реакциям относится взаимодействие диметилглиоксима (реактив Чугаева) с ионами Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} при рН 5 – 10. Образующиеся при этом внутрикомплексные соли ярко-розового цвета либо остаются в растворе (Fe^{2+} , Pd^{2+}), либо выпадают в осадок (Ni^{2+}).

Комплексообразование свойственно почти всем катионам (кроме щелочных элементов); для аналитических целей широко используются аммиачные, тиоцианатные, фторидные комплексы, а также комплексы с органическими реагентами.

Некоторые элементы имеют постоянную степень окисления в катионах (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) и поэтому устойчивы к действию окислителей и восстановителей. Большинство же элементов в растворах могут находиться в разных степенях окисления и для их отделения или открытия применяют реакции окисления – восстановления.

Характер диссоциации электролита в растворе зависит от рН среды, что приводит к образованию различных ионов одних и тех же элементов. Например, в кислой и нейтральной средах может присутствовать ион Zn^{2+} , в сильно щелочной – ион $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, в аммиачном растворе – ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$.

Таким образом, предварительное определение рН раствора может дать определенную информацию о его составе: в заметно щелочном растворе (рН 9 – 11) в форме катионов могут находиться только щелочные и щелочно-

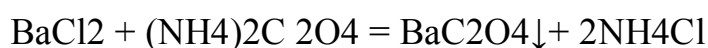
земельные элементы (группы IA, IIБ).

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

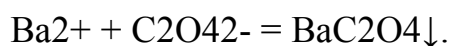
Общие реакции катионов

Опыт 1. Взаимодействие катионов щелочно-земельных металлов с оксалатом аммония.

Оксалат аммония – производное двухосновной щавелевой кислоты, образует с солями кальция, стронция и бария труднорастворимые соединения:



или



Органическая щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ является слабым электролитом.

В 3 пробирки поместите по 3 – 4 капли растворов хлоридов кальция, стронция и бария. Нагрейте пробирки и затем добавьте в каждую из них по 5 – 6 капель раствора оксалата аммония. Аморфные или кристаллические осадки образуются?

Проверьте растворимость каждого из полученных осадков при кипячении в: а) уксусной кислоте; б) азотной и хлороводородной кислотах. Какой из оксалатов отличается наименьшей растворимостью в уксусной кислоте?

Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. Действие щелочей на катионы d-элементов групп IIБ, VIIIБ.

При действии на растворы солей катионов Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} эквивалентных количеств щелочей образуются осадки гидроксидов.

Гидроксиды железа (II) и (III), никеля (II) и кобальта (II) обладают более ярко выраженными основными свойствами и в разбавленных растворах щелочей не растворяются.

Все гидроксиды растворимы в уксусной и разбавленных минеральных кислотах.

На воздухе или в присутствии сильных окислителей гидроксиды железа(II), никеля(II) и кобальта(II) переходят в гидроксиды Fe(III), Ni(III) и Co(III).

Гидроксиды никеля(III) и кобальта(III) не растворяются ни в уксусной, ни в разбавленных минеральных кислотах.

Поместите в пробирки по 2-3 капли растворов солей всех указанных катионов и добавьте в каждую по 2-3 капли 2 М NaOH. Опишите полученные осадки (цвет, консистенцию). Проверьте растворимость каждого осадка в: а) избытке щелочи; б) уксусной кислоте; в) разбавленных хлороводородной и азотной кислотах.

Напишите уравнения реакций.

Характерные реакции катионов

Опыт 3. Реакции катиона аммония.

Ион аммония ведет себя в растворе как катион одновалентного металла: соли аммония диссоциируют в растворе на катион NH_4^+ и анион соответствующей кислоты. Гидроксид аммония является растворимым в воде слабым электролитом, поэтому соли аммония сильно гидролизуются.

а) Щелочи выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция является специфической для иона аммония (он может быть ею обнаружен в присутствии всех других катионов), но малочувствительной. В пробирку поместите 5-6 капель раствора соли аммония и добавляйте по каплям, при перемешивании раствор щелочи (KOH или NaOH) до сильнощелочной реакции. Проследите за тем, чтобы щелочь не попала на верхнюю часть пробирки. На верхнюю кромку пробирки положите красную лакмусовую бумажку и нагрейте пробирку на водяной бане. Через несколько минут лакмусовая бумажка равномерно синее.

Опыт 4. Реакции катиона железа (III).

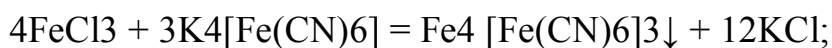
Водным растворам катион железа (III) придает буровато-желтую окраску. При взаимодействии ионов железа (III) с тиоцианат-ионом (NH_4NCS , KNCS) образуется кроваво-красный тиоцианат железа(III), представляющий собой смесь комплексов с преобладанием нейтрального $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$. Реакция очень чувствительна и позволяет обнаружить в растворе даже следы Fe^{3+} .

Во избежание гидролиза солей железа реакцию следует вести при pH 2. Проведению реакции мешают анионы некоторых кислот (щавелевой, ортофосфорной, фтороводородной, лимонной и др.), образующих устойчивые комплексы с ионом Fe^{3+} .

а) 1 каплю раствора хлорида железа (III) разбавьте 5 каплями дистиллированной воды и добавьте 3 капли раствора тиоцианата аммония. Затем на полученный тиоцианат подействуйте: а) раствором NaF , б) щавелевой или фосфорной кислотой.

Какие изменения Вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

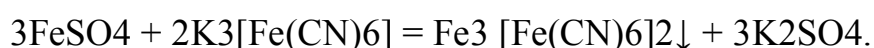
При действии гексацианоферрата (II) калия на подкисленный раствор соли железа (III) образуется осадок «берлинской лазури»:



б) 2-3 капли раствора хлорида трехвалентного железа разбавьте 3 - 4 каплями дистиллированной воды и добавьте 1-2 капли хлороводородной кислоты и 2 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. Опишите полученный осадок.

Опыт 5. Реакции катиона железа(II).

Водные растворы, содержащие катион железа (II), практически не окрашены. При действии гексацианоферрата (III) калия на подкисленный раствор соли железа (II) выпадает осадок «турнбуллевой сини»:



К двум каплям раствора FeSO_4 добавьте каплю 2 М раствора серной кислоты и затем каплю раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Опишите полученный осадок.

Опыт 6. Реакции катиона меди (II).

Водные растворы, содержащие катион Cu^{2+} , имеют голубую окраску.

При действии избытка водного раствора аммиака образуется комплексный аммиакат меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В пробирку поместите 2 – 3 капли раствора сульфата меди (II), добавьте 2 – 3 капли водного раствора аммиака, взболтайте. Что при этом происходит? Затем прилейте избыток аммиака. Каков цвет полученного раствора? Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Реакции катиона свинца (II).

Водные растворы, содержащие катион Pb^{2+} , не окрашены. При действии на растворы солей свинца (II) хлороводородной, бромистоводородной и иодистоводородной кислот или их солей образуются труднорастворимые галогениды свинца, из которых при аналитическом определении свинца чаще всего используют PbI_2 .

К 2 – 3 каплям раствора соли свинца прилейте избыток раствора иодида калия. К выпавшему осадку прибавьте несколько капель воды и 2 М уксусной кислоты и нагрейте. Осадок растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде золотистых кристаллов.

Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Систематический анализ смеси катионов

Опыт 8. Систематический анализ смеси катионов может быть проведен несколькими методами, отличающимися по способам их разделения. При этом наиболее часто используется различная растворимость их соединений в различных условиях. Ход анализа построен так, чтобы подтвердить или исключить наличие того или иного катиона.

Поскольку смесь ионов (задача) содержит лишь некоторые из предлагаемых катионов, существует как возможность найти в смеси («переоткрыть») отсутствующие катионы, так и возможность пропустить («недооткрыть») присутствующие катионы. Поэтому необходимо работать последовательно и акку-

ратно, тщательно фиксируя каждую произведенную операцию и ее результат в лабораторной тетради.

Для всех происшедших реакций обязательно должны быть написаны уравнения.

В смеси могут присутствовать катионы NH_4^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} .

СХЕМА АНАЛИЗА

При анализе данной смеси используют разбавленный раствор хлороводородной кислоты, который позволяет избирательно отделить ионы свинца.

Наличие в смеси иона аммония при этом методе анализа должно быть определено предварительно дробным методом.

1. Открытие иона NH_4^+ в отдельной порции исследуемого раствора (см. оп. 3).

2. К раствору приливают разбавленный раствор HCl до полного осаждения. Фильтруют.

Таблица 5

Открытие катионов металлов

ОСАДОК 1	РАСТВОР 1
На фильтре PbCl_2 .	фильтрат Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} .
Его промывают горячей водой. В промывке определяют (см. оп. 7).	Добавляют избыток NH_4OH , фильтруют.
ОСАДОК 2	РАСТВОР 2
Pb^{2+} на фильтре $\text{Fe}(\text{OH})_3$.	фильтрат Ca^{2+} ; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
На фильтре осадок промывают разб. HCl .	Синяя окраска свидетельствует о наличии двухвалентной меди (см. оп. 6). В отдельной порции определяют Ca^{2+} реак-
В промывных водах определяют Fe^{3+}	

(см. оп. 4). цией с оксалатом (см. оп. 1).

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Описание всех опытов с уравнениями реакций в молекулярной, полной и краткой ионных формах; описание хода анализа смеси и выводы о ее составе.

II СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

I. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление с кинетическими закономерностями протекания химических реакций, с особенностями обратимых химических взаимодействий; экспериментальное изучение влияния различных факторов на скорость реакции и направление смещения химического равновесия.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Скорость химической реакции

Химические взаимодействия осуществляются как в определенной области пространства, так и в определенном временном интервале. Это позволяет характеризовать химический процесс величиной скорости. Диапазон скоростей химических реакций широк: реакция может завершиться за доли секунды (взрыв), продолжаться в течение нескольких лет или даже нескольких геологических периодов. К числу медленно протекающих процессов можно отнести,

например, коррозию металлов, фотосинтез. Для завершения реакции ферментации виноградного сока, в результате которого образуется вино, требуется несколько месяцев.

По характеру протекания химические реакции делят на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные процессы происходят в однофазной, однородной (гомогенной) среде. Для таких процессов характерным является протекание химического взаимодействия равномерно по всему объему реакционной системы. Примерами могут служить газовые реакции или реакции в растворах. Гетерогенные химические реакции происходят в многофазной, неоднородной (гетерогенной) среде. В этом случае химический процесс происходит на поверхности раздела фаз. Например, опустив цинковую пластинку в раствор кислоты, можно

наблюдать выделение газообразных продуктов исключительно на поверхности металлической пластинки.

В ходе химической реакции концентрации веществ непрерывно изменяются: исходные вещества расходуются – их концентрации понижаются, продукты реакции накапливаются – их концентрации растут. Химическую реакцию принято отображать химическим уравнением, в левой части (слева от знака равенства) которого представляют формулы исходных веществ (реагентов), а в правой части (справа от знака равенства) – формулы конечных веществ (продуктов взаимодействия).



реагенты продукты

реакции

Среднюю скорость гомогенной реакции можно оценить изменением кон-

центраций веществ (ΔC) в единицу времени (τ). Поскольку величина скорости может быть только положительной, берется модуль соответствующего отношения):

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Истинная, или мгновенная, скорость гомогенной реакции (скорость в данный момент времени) выражается пределом, к которому стремится отношение ΔC при $\Delta \tau \rightarrow 0$, т. е. первой производной концентрации по времени:

$\Delta \tau$

$$v = \frac{dC}{dt}$$

Для экспериментального определения величины скорости химической реакции необходимо следить за концентрацией исходных веществ и продуктов реакции через определенные промежутки времени. Если одним из продуктов реакции является газ, наблюдение за изменением его объема позволяет оценить и скорость реакции.

47

В первом приближении скорость реакции можно оценить по величине $v = \frac{l}{\tau}$, где τ – интервал времени, проходящий от момента введения исходных веществ в реакцию до момента обнаружения каких-либо видимых изменений в системе (изменение цвета, прозрачности, образования осадка и т. п.). Такая

временная характеристика скорости реакции наиболее проста в экспериментальном отношении и может быть использована (как относительная величина) для сравнения скоростей химических реакций, проводимых при разных условиях. Это позволяет изучать зависимость скорости реакции от различных факторов.

Действительно, одна и та же реакция может характеризоваться разными значениями скоростей при разных условиях ее проведения. Так, нагревание повышает скорость любой реакции, охлаждение замедляет химические процессы (именно это обстоятельство мы используем при хранении продуктов питания в холодильнике). Концентрированная кислота, как правило, энергичнее растворяет металл, чем разбавленная. Попытка поджечь кусочек сахара закончится неудачно, однако, если предварительно посыпать этот кусочек пеплом сигареты, он ярко вспыхивает и быстро сгорает. Обычное железо окисляется кислородом воздуха очень медленно, тогда как мелкодисперсный железный порошок (так называемое пирофорное железо) на воздухе самовозгорается; смесь паров бензина и воздуха взрывается, а жидкий бензин горит достаточно спокойно.

Можно обобщить многочисленные наблюдения подобного рода и сформулировать основные факторы, от которых зависит величина скорости химических реакций:

- природа реагирующих веществ,
- температура,
- давление,
- концентрации реагирующих веществ,
- катализаторы,
- площадь поверхности (для реакций с участием твердых веществ).

Температурный фактор широко используется на практике для ускорения или замедления химических взаимодействий. Скорость большинства химиче-

ских реакций резко возрастает с увеличением температуры. Приблизительно увеличение скорости при нагревании можно оценить с помощью правила Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 ... 50 °С скорость реакции увеличивается примерно в 2 – 4 раза. Формула Вант-Гоффа позволяет рассчитать, во сколько раз возрастает скорость реакции при заданном увеличении температуры:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{t_2 - t_1},$$

где v_{t_2} – скорость реакции при температуре t_2 ,

v_{t_1} – скорость реакции при температуре t_1 ,

γ – температурный коэффициент реакции.

Пример 1. Во сколько раз увеличится скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен 3, при повышении температуры от 20 до 60 оС?

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{t_2 - t_1} = 3^{60-20} = 3^{40} = 81$$

Зависимость скорости реакции $a A + b B = c C + d D$ от текущих концентраций реагирующих веществ выражается кинетическим уравнением:

$$v = k C_m \cdot C_n$$

где C_A , C_B – текущие концентрации веществ А и В соответственно,
 k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции,
 m – частный порядок реакции по реагенту А,
 n – частный порядок реакции по реагенту В.

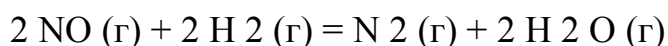
Сумма частных порядков ($m + n$) называется общим порядком реакции.

Следует иметь в виду, что в кинетическое уравнение гетерогенной реакции записывает только концентрации газообразных веществ (для систем «газ-жидкость» или «газ-твердая фаза») и растворенных веществ (для систем «раствор-твердая фаза»).

жидкость» или «газ-твердая фаза») и растворенных веществ (для систем «раствор-твердая фаза»).

Частный порядок реакции по данному реагенту указывает на характер зависимости скорости реакции от концентрации этого реагента. Порядок реакции является постоянной величиной, которая может принимать не только целочисленные, но и дробные значения. Порядок реакции существенно зависит от механизма процесса и чаще всего не совпадает с соответствующими стехиометрическими коэффициентами.

Пример 2. Экспериментальное изучение реакции



показывает, что при увеличении концентрации оксида азота (II) вдвое скорость реакции возрастает в четыре раза, тогда как повышение концентрации водорода в два раза увеличивает скорость реакции также в два раза. Вычислить порядки реакции по NO и H₂ и общий порядок реакции.

Приведенные опытные данные свидетельствуют о том, что скорость данной реакции пропорциональна величинам C_{NO} и C_{H_2} и, следовательно, харак-

теризуется кинетическим уравнением

$$v = C_2 \cdot C_{H_2} \cdot C_{NO}$$

Следовательно, эта реакция имеет второй порядок по оксиду азота (II) и первый порядок по водороду. Общий порядок данной реакции равен $2 + 1 = 3$.

Химическое равновесие

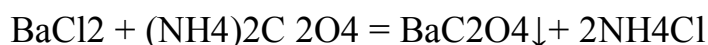
Большинство химических реакций обратимы: наряду с прямой реакцией (взаимодействием исходных веществ) происходит и обратная (взаимодействие продуктов реакции между собой). Поскольку каждая из реакций непрерывно поставляет реагенты для реакции противоположного направления, ни одна из них не прекращается, и вся система, в целом, носит динамический характер. В уравнениях подобных реакций вместо знака равенства ставят знак обратимости: \rightleftharpoons .

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

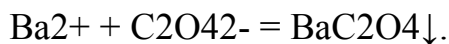
Общие реакции катионов

Опыт 1. Взаимодействие катионов щелочно-земельных металлов с оксалатом аммония.

Оксалат аммония – производное двухосновной щавелевой кислоты, образует с солями кальция, стронция и бария труднорастворимые соединения:



или



Органическая щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ является слабым электролитом.

В 3 пробирки поместите по 3 – 4 капли растворов хлоридов кальция, стронция и бария. Нагрейте пробирки и затем добавьте в каждую из них по 5 – 6 капель раствора оксалата аммония. Аморфные или кристаллические осадки образуются?

Проверьте растворимость каждого из полученных осадков при кипячении в: а) уксусной кислоте; б) азотной и хлороводородной кислотах. Какой из оксалатов отличается наименьшей растворимостью в уксусной кислоте?

Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. Действие щелочей на катионы d-элементов групп IIБ, VIIIБ.

При действии на растворы солей катионов Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} эквивалентных количеств щелочей образуются осадки гидроксидов.

Гидроксиды железа (II) и (III), никеля (II) и кобальта (II) обладают более ярко выраженными основными свойствами и в разбавленных растворах щелочей не растворяются.

Все гидроксиды растворимы в уксусной и разбавленных минеральных кислотах.

41

На воздухе или в присутствии сильных окислителей гидроксиды железа(II), никеля(II) и кобальта(II) переходят в гидроксиды Fe(III), Ni(III) и Co(III).

Гидроксиды никеля(III) и кобальта(III) не растворяются ни в уксусной, ни в разбавленных минеральных кислотах.

Поместите в пробирки по 2-3 капли растворов солей всех указанных катионов и добавьте в каждую по 2-3 капли 2 М NaOH. Опишите полученные

осадки (цвет, консистенцию). Проверьте растворимость каждого осадка в:
а) избытке щелочи; б) уксусной кислоте; в) разбавленных хлороводородной и азотной кислотах.

Напишите уравнения реакций.

Характерные реакции катионов

Опыт 3. Реакции катиона аммония.

Ион аммония ведет себя в растворе как катион одновалентного металла: соли аммония диссоциируют в растворе на катион NH_4^+ и анион соответствующей кислоты. Гидроксид аммония является растворимым в воде слабым электролитом, поэтому соли аммония сильно гидролизуются.

а) Щелочи выделяют из растворов солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



Эта реакция является специфической для иона аммония (он может быть ею обнаружен в присутствии всех других катионов), но малочувствительной. В пробирку поместите 5-6 капель раствора соли аммония и добавляйте по каплям, при перемешивании раствор щелочи (KOH или NaOH) до сильнощелочной реакции. Проследите за тем, чтобы щелочь не попала на верхнюю часть пробирки. На верхнюю кромку пробирки положите красную лакмусовую бумажку и нагрейте пробирку на водяной бане. Через несколько минут лакмусовая бумажка равномерно синееет.

42

Опыт 4. Реакции катиона железа (III).

Водным растворам катион железа (III) придает буровато-желтую окра-

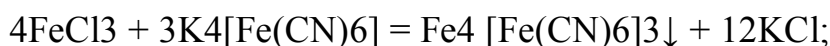
ску. При взаимодействии ионов железа (III) с тиоцианат-ионом (NH_4NCS , KNCS) образуется кроваво-красный тиоцианат железа(III), представляющий собой смесь комплексов с преобладанием нейтрального $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$. Реакция очень чувствительна и позволяет обнаружить в растворе даже следы Fe^{3+} .

Во избежание гидролиза солей железа реакцию следует вести при pH 2. Проведению реакции мешают анионы некоторых кислот (щавелевой, ортофосфорной, фтороводородной, лимонной и др.), образующих устойчивые комплексы с ионом Fe^{3+} .

а) 1 каплю раствора хлорида железа (III) разбавьте 5 каплями дистиллированной воды и добавьте 3 капли раствора тиоцианата аммония. Затем на полученный тиоцианат подействуйте: а) раствором NaF , б) щавелевой или фосфорной кислотой.

Какие изменения Вы наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

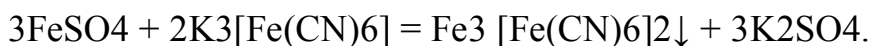
При действии гексацианоферрата (II) калия на подкисленный раствор соли железа (III) образуется осадок «берлинской лазури»:



б) 2-3 капли раствора хлорида трехвалентного железа разбавьте 3 - 4 каплями дистиллированной воды и добавьте 1-2 капли хлороводородной кислоты и 2 капли раствора гексацианоферрата(II) калия. Опишите полученный осадок.

Опыт 5. Реакции катиона железа(II).

Водные растворы, содержащие катион железа (II), практически не окрашены. При действии гексацианоферрата (III) калия на подкисленный раствор соли железа (II) выпадает осадок «турнбуллевой сини»:



К двум каплям раствора FeSO_4 добавьте каплю 2 М раствора серной кислоты и затем каплю раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Опишите полученный осадок.

Опыт 6. Реакции катиона меди (II).

Водные растворы, содержащие катион Cu^{2+} , имеют голубую окраску.

При действии избытка водного раствора аммиака образуется комплексный аммиакат меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В пробирку поместите 2 – 3 капли раствора сульфата меди (II), добавьте 2 – 3 капли водного раствора аммиака, взболтайте. Что при этом происходит? Затем прилейте избыток аммиака. Каков цвет полученного раствора? Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Реакции катиона свинца (II).

Водные растворы, содержащие катион Pb^{2+} , не окрашены. При действии на растворы солей свинца (II) хлороводородной, бромистоводородной и иодистоводородной кислот или их солей образуются труднорастворимые галогениды свинца, из которых при аналитическом определении свинца чаще всего используют PbI_2 .

К 2 – 3 каплям раствора соли свинца прилейте избыток раствора иодида калия. К выпавшему осадку прибавьте несколько капель воды и 2 М уксусной кислоты и нагрейте. Осадок растворяется, но при охлаждении вновь образуется в виде золотистых кристаллов.

Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Систематический анализ смеси катионов

Опыт 8. Систематический анализ смеси катионов может быть проведен несколькими методами, отличающимися по способам их разделения. При этом наиболее часто используется различная растворимость их соединений в раз-

личных условиях. Ход анализа построен так, чтобы подтвердить или исключить наличие того или иного катиона.

Поскольку смесь ионов (задача) содержит лишь некоторые из предлагаемых катионов, существует как возможность найти в смеси («переоткрыть») отсутствующие катионы, так и возможность пропустить («недооткрыть») присутствующие катионы. Поэтому необходимо работать последовательно и аккуратно, тщательно фиксируя каждую произведенную операцию и ее результат в лабораторной тетради.

44

Для всех происшедших реакций обязательно должны быть написаны уравнения.

В смеси могут присутствовать катионы NH_4^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} .

СХЕМА АНАЛИЗА

При анализе данной смеси используют разбавленный раствор хлороводородной кислоты, который позволяет избирательно отделить ионы свинца.

Наличие в смеси иона аммония при этом методе анализа должно быть определено предварительно дробным методом.

1. Открытие иона NH_4^+ в отдельной порции исследуемого раствора (см. оп. 3).

2. К раствору приливают разбавленный раствор HCl до полного осаждения. Фильтруют.

Таблица 5

Открытие катионов металлов

ОСАДОК 1	РАСТВОР 1
На фильтре PbCl ₂ .	фильтрат Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ .
Его промывают горячей водой. В промывке определяют (см. оп. 7).	Добавляют избыток NH ₄ OH, фильтруют.
ОСАДОК 2	РАСТВОР 2
Pb ²⁺ на фильтре Fe(OH) ₃ .	фильтрат Ca ²⁺ ; [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ .
На фильтре осадок промывают разб. HCl. В промывных водах определяют Fe ³⁺ (см. оп. 4).	Синяя окраска свидетельствует о наличии двухвалентной меди (см. оп. 6). В отдельной порции определяют Ca ²⁺ реакцией с оксалатом (см. оп. 1).

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Описание всех опытов с уравнениями реакций в молекулярной, полной и краткой ионных формах; описание хода анализа смеси и выводы о ее составе.

8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Приобретение навыков составления уравнений окислительно-восстановительных реакций; ознакомление с особенностями протекания окислительно-восстановительных реакций и их классификацией.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Окислительно-восстановительными называются химические реакции, в которых происходит перенос электронов от одних атомов к другим. Окисление – это процесс отдачи электронов. Вещество, в составе которого имеется

атом, отдающий электроны, окисляется и называется восстановителем. Восстановление – это процесс присоединения электронов. Вещество, в составе которого имеется атом, присоединяющий электроны, восстанавливается и называется окислителем. Сами атомы, отдающие или присоединяющие электроны, тоже называют восстановителями и окислителями.

Признак окислительно-восстановительной реакции – изменение степени окисления атомов в веществах-участниках реакции. Степенью окисления называется формальный заряд атома в веществе, рассчитанный, исходя из предположения, что все полярные связи имеют ионный характер. Степень окисления атома-восстановителя возрастает при его окислении, а при восстановлении атома-окислителя его степень окисления убывает. При расчете степени окисления нужно учитывать следующее:

0 0 0

1. В простых веществах степени окисления атомов равны нулю: Cu, S₈, He, O₂, C.

2. Атомы элементов главных подгрупп I, II, III (только Al) групп Периодической системы в соединениях имеют постоянные степени окисления, равные номеру группы: K I, Ca O, Al 2 (SO₄)₃.

3. Атомы водорода, связанные с атомами неметаллов, имеют степень окисления (+1): H₂S, KOH (исключение B H₃, Si H₄), а в соединениях с металлами – (-1): Na H, Ca H₂.

-2

4. Атомы кислорода в соединениях имеют степень окисления (-2): Cu O,

-2

+2 -1 +1

HN O 3 . Исключение составляют соединения со фтором (O F2 , O 2 F2), перокси-

+1 -1

-1 2 -1 3

ды (например, H 2 O 2), суперпероксиды (например, K O 2 , K O 3) и озониды.

5. Атомы хлора, брома, иода, фтора в соединениях с металлами имеют сте-

-1 -1 -1

пень окисления (-1): Cr Br 3 , Fe Cl 3 , H F .

6. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – его заряду.

7. Для металлов минимальная степень окисления равна нулю.

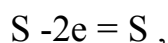
Высшая степень окисления атома равна номеру группы периодической системы, в которой находится элемент со знаком (+). Атом в высшей степени окисления может только принимать электроны, т. е. может быть только окислителем. Низшая степень окисления атома равна № группы – 8. Атом в низшей степени окисления может только отдавать электроны, т. е. может быть только восстановителем. Если степень окисления атома промежуточная (т. е. меньше высшей, но больше низшей), он может как отдавать, так и принимать электроны, проявляя окислительно-восстановительную двойственность. Например, диоксид серы в реакции с кислородом



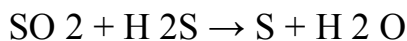
+4

за счет атома S (промежуточная степень окисления) проявляет свойства восстановителя:

+4 +6



а в реакции с сероводородом



+4

диоксид серы за счет атома S выступает в роли окислителя:

+4 0



Уравнения, отражающие процессы окисления и восстановления с указанием соответствующего числа отданных или принятых электронов, называются электронными уравнениями.

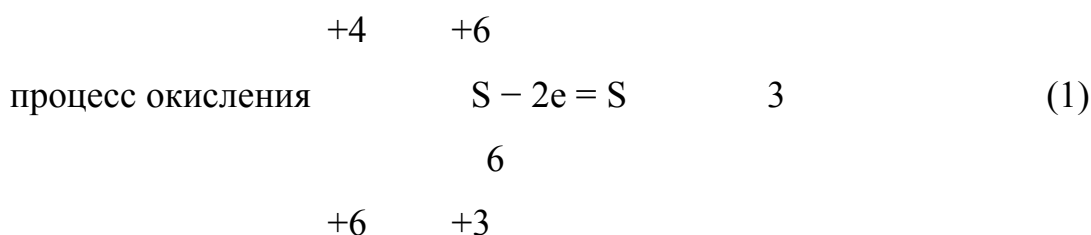
Расставить коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции можно с помощью метода электронного баланса. Он основан на том, что число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем, в одной и той же реакции должно быть одинаковым. При этом рекомендуется следующая последовательность действий.

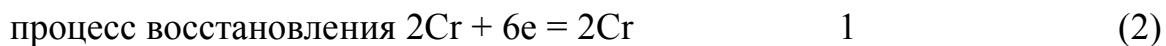
1. Для заданной схемы реакции определить, какое вещество является окислителем, а какое - восстановителем. С этой целью необходимо подсчитать степени окисления атомов в реагентах и продуктах реакции. Например, в реакции, протекающей по схеме



Na_2SO_3 является восстановителем за счет атома серы, степень окисления которого повышается с +4 до +6, а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окислителем за счет атома хрома, понижающего степень окисления с +6 до +3.

2. Составить электронные уравнения процессов окисления и восстановления:





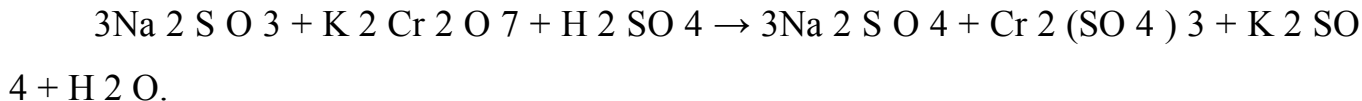
3. При составлении электронных уравнений следует вести расчет на количество атомов элемента окислителя или восстановителя, содержащихся в одной молекуле (формульной единице) вещества. Для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ расчет производит-



ся для 2Cr , а не для Cr .

4. Найти наименьшее общее кратное (НОК) для числа отданных (1) и принятых (2) электронов и с его помощью рассчитать множители для обоих уравнений: НОК равно 6; множитель для уравнения (1) равен 3 ($6 : 2 = 3$); множитель для уравнения (2) – 1 ($6 : 6 = 1$).

5. Поставить коэффициенты в уравнении реакции к формулам окислителя, восстановителя, продуктов окисления и восстановления, перенося туда найденные множители, деленные на стехиометрические индексы при атомах-восстановителях ($3 : 1 = 3$) и атомах-окислителях ($2 : 2 = 1$):

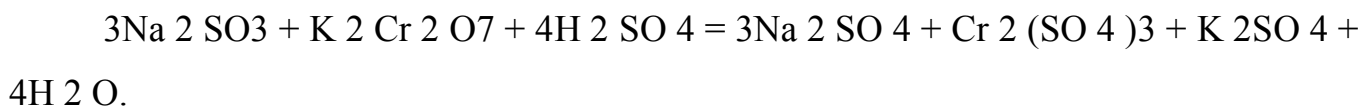


6. Подобрать остальные коэффициенты в следующем порядке:

- перед соединениями, содержащими атомы металлов;
- перед формулой вещества, создающего кислую или щелочную среду в растворе (в нашем случае перед формулой H_2SO_4 необходим коэффициент 4, так как на связывание образующихся в реакции ионов хрома и калия расходуется 4 молекулы кислоты).

7. Проверить правильность расстановки коэффициентов, подсчитав суммарное число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения. Чаще всего ограничиваются подсчетом числа атомов кислорода в исходных веществах и продуктах реакции.

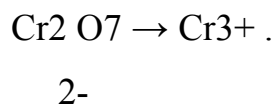
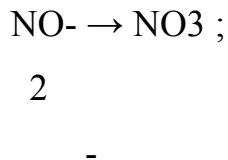
Окончательный вид уравнения



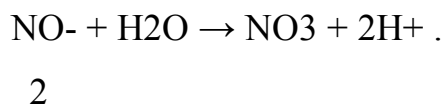
Метод электронно-ионного баланса учитывает реальный состав реакционных систем. В этом случае в электронные уравнения включают не гипотетические частицы, а реально существующие в растворе ионы.

При составлении электронно-ионных уравнений поступают следующим образом: первоначально записывают исходный и конечный ионы, а затем с помощью частиц, имеющихся в данном растворе (катионов водорода в кислых средах, гидроксид-анионов в щелочных средах, молекул воды, присутствующих в любом водном растворе), обеспечивают баланс по водороду и кислороду.

Например, взаимодействие нитрита натрия с бихроматом калия в сернокислой среде подразумевает превращение нитрит-анионов в нитрат-анионы, а бихромат-анионы в катионы хрома (III):

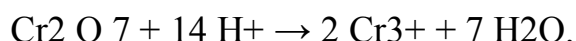


В первом случае число атомов кислорода уменьшается (2→3), баланс по кислороду обеспечивается добавлением в левую часть уравнения одной молекулы воды, что приводит к высвобождению двух катионов водорода:



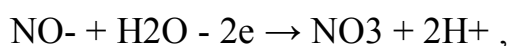
-

Во втором случае, прежде всего, необходимо удвоить число катионов хрома для обеспечения равенства по этому элементу. Число атомов кислорода в этом процессе уменьшается ($7 \rightarrow 0$), баланс по кислороду обеспечивается связыванием избыточных кислородных атомов катионами водорода (среда кислая, поэтому такое действие оправдано) в молекулы воды (по числу исходных атомов кислорода их должно получиться 7, а для этого необходимо 14 катионов водорода):



2-

Теперь необходимо обеспечить равенство суммарных зарядов в левой и правой частях составленных схем. В первой схеме заряд левой части составляет -1 , а заряд правой части равен $+1$, во второй схеме заряд левой части равен $+12$, а заряд правой части $+6$. Вычитание $2e$ в первом случае и прибавление $6e$ во втором решают проблему с равенством суммарных зарядов. В окончательной редакции электронно-ионные уравнения имеют вид



2

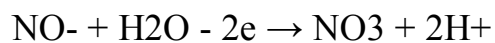
-



2-

Последующие действия сходны с теми, которые мы проводили в рамках метода электронного баланса: необходимо подобрать множители, обеспечивающие равенство суммарного числа отдаваемых и суммарного числа прини-

маемых электронов. С этой целью умножаем первое уравнение на 3.



2

-

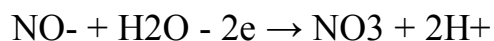
3



2-

1

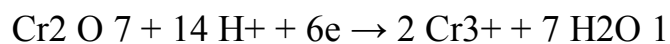
Наконец, необходимо произвести алгебраическое сложение двух электронно-ионных уравнений, в результате которого мы получаем краткое ионно-молекулярное уравнение рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции:



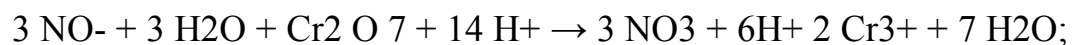
2

-

3



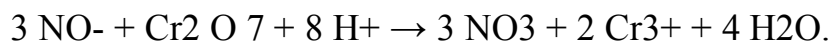
2-



2

2-

-



2

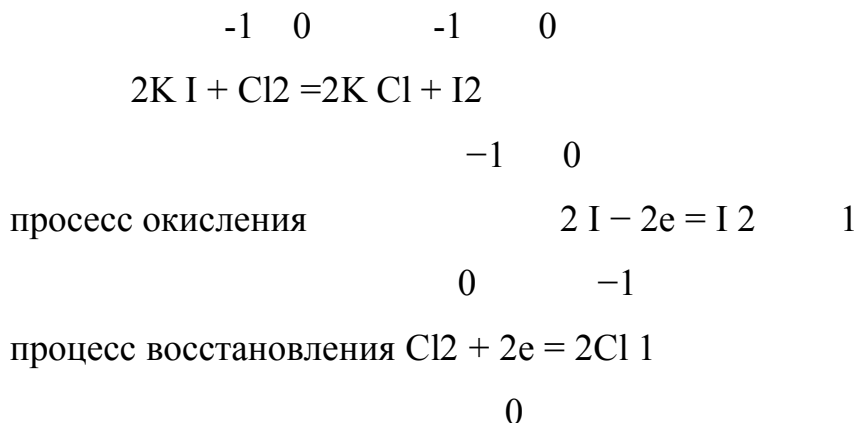
2- -

В завершение работы требуется достроить ионно-молекулярное уравнение до молекулярного с помощью сульфат-анионов, а также катионов Na^+ и K^+ :



Окислительно-восстановительные реакции подразделяются на четыре основные типа.

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции. В таких реакциях атомы-восстановители и атомы-окислители являются атомами различных элементов и входят в состав разных веществ. Например, в реакции

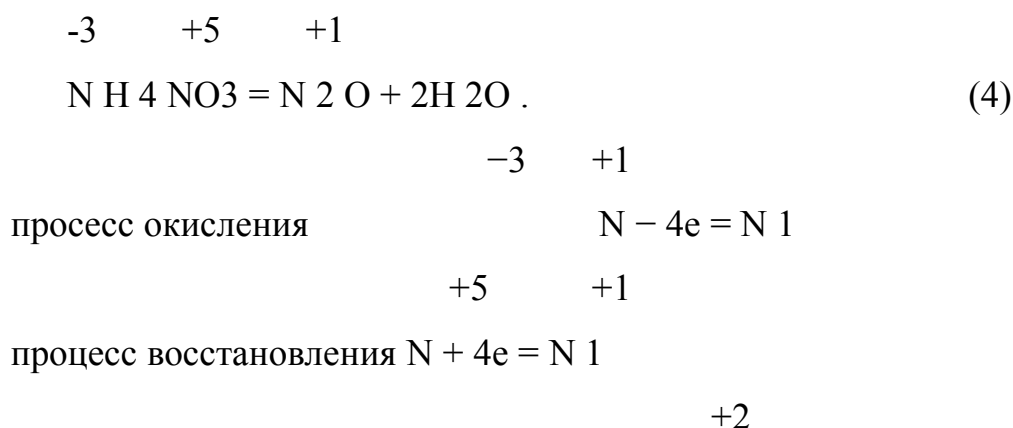
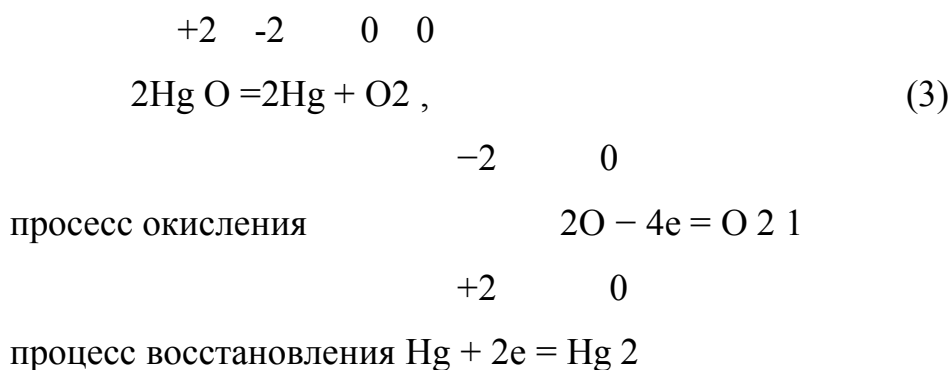


окислитель – это молекула хлора за счет атома Cl , а восстановитель - это иодид

-1

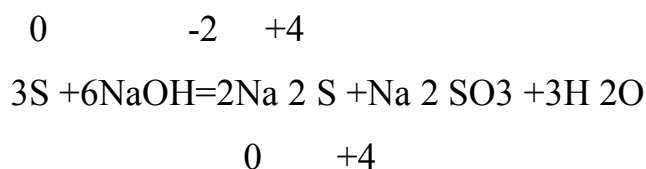
калия за счет атома I .

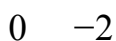
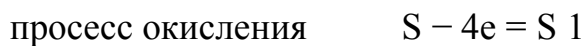
2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции. В таких реакциях атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав одного вещества, но являются атомами различных элементов или же одного элемента, находящегося в разных степенях окисления. Например, в реакциях



В реакции (3) соединение HgO является окислителем за счет атома Hg и восстановителем за счет атома O. В реакции (4) соединение NH₄NO₃ является окислителем за счет атома N и восстановителем за счет атома N.

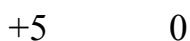
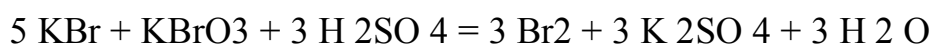
3. Реакции диспропорционирования. В таких реакциях атомы-окислители и атомы-восстановители являются атомами одного и того же элемента, находящимися в одинаковой степени окисления и входят в состав одного вещества. Диспропорционированию подвергаются вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления. Например, в реакции





окислитель и восстановитель – это атом серы S .

4. Окислительно-восстановительные реакции, в которых в процессе окисления и в процессе восстановления образуются одни и те же продукты, называют реакциями конпропорционирования. В этих реакциях окислитель и восстановитель являются атомами одного и того же элемента в различных степенях окисления, входящими в разные вещества. Например, окисление бромид-аниона в KBr и восстановление бромат-аниона в KBrO₃ приводят к образованию одного и того же продукта – молекулярного брома:



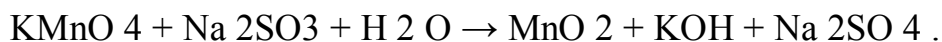
3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Налейте в пробирку 2 мл раствора перманганата калия, добавьте 2 мл разбавленной серной кислоты, а затем небольшое количество кристаллического сульфита натрия. Перемешайте реакционную смесь. Наблюдайте изменение цвета раствора. Сравните цвет раствора с цветом раствора какого-либо соединения Mn(II). Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



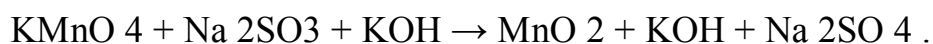
Какую степень окисления приобретает марганец? К какому типу принадлежит окислительно-восстановительная реакция?

Опыт 2. Налейте в пробирку 2 мл раствора перманганата калия, добавьте небольшое количество кристаллического сульфита натрия. Перемешайте реакцию смесь. Отметьте изменения цвета растворов. Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса



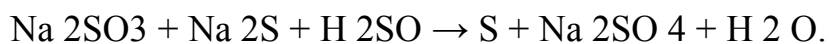
Какую степень окисления приобретает марганец? К какому типу принадлежит окислительно-восстановительная реакция?

Опыт 3. Налейте в пробирку 2 мл раствора перманганата калия, добавьте 4 мл концентрированного раствора KOH, а затем небольшое количество кристаллического сульфита натрия. Перемешайте реакцию смесь. Наблюдайте изменение цвета раствора. Сравните цвет раствора с цветом раствора имеющих в Вашем распоряжении соединений марганца. Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса



Какую степень окисления приобретает марганец? К какому типу принадлежит окислительно-восстановительная реакция?

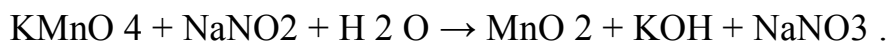
Опыт 4. Проводить в вытяжном шкафу! Приготовьте 2...3 мл раствора сульфита натрия, добавьте равный объем разбавленной серной кислоты и 1...2 мл раствора сульфида натрия. Что наблюдается? Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



Какую роль выполняет сульфит натрия в реакции? К какому типу окислительно-восстановительных реакций принадлежит данная реакция?

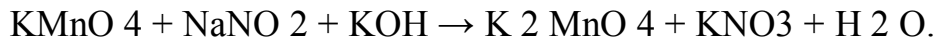
Опыт 5. Налейте в пробирку 2 мл раствора перманганата калия, добавьте небольшое количество кристаллического нитрита натрия. Перемешайте реакцию смесь. Отметьте изменения цвета растворов. В этой реакции необходим избыток восстановителя. Если взаимодействие в нейтральной среде не начинается сразу, слегка подогрейте реакцию смесь на пламени спиртовки.

Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



Какую степень окисления приобретает марганец? К какому типу принадлежит окислительно-восстановительная реакция?

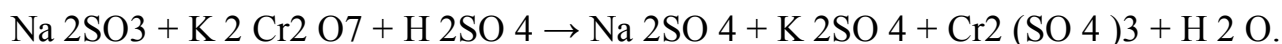
Опыт 6. Проводить в вытяжном шкафу! Налейте в пробирку 2 мл раствора перманганата калия, добавьте 4 мл концентрированного раствора NaOH, а затем небольшое количество кристаллического нитрита натрия. Перемешайте реакционную смесь. В этой реакции необходим избыток восстановителя. Если взаимодействие в щелочной среде не начинается сразу, слегка подогрейте реакционную смесь на пламени спиртовки. Наблюдайте изменение цвета раствора. Сравните цвет раствора с цветом раствора имеющихся в Вашем распоряжении соединений марганца. Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса :



Какую степень окисления приобретает марганец? К какому типу принадлежит окислительно-восстановительная реакция?

Опыт 7. Приготовьте 2-3 мл раствора сульфита натрия, прилейте такой же объем разбавленной серной кислоты и добавляйте по каплям раствор дихромата калия до получения устойчивой окраски раствора. Что наблюдается?

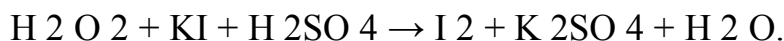
Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



Какую роль выполняет сульфит натрия? К какому типу окислительно-восстановительных реакций принадлежит данная реакция?

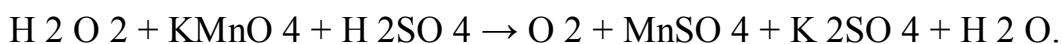
Опыт 8. В пробирку налейте 2 мл раствора пероксида водорода и столько же разбавленной серной кислоты, добавьте 1...2 мл раствора иодида калия и

1-2 капли раствора крахмала. О чем свидетельствует изменение окраски крахмала? Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



Определите тип данной окислительно-восстановительной реакции.

Опыт 9. В пробирку налейте по 2 мл раствора пероксида водорода и столько же разбавленной серной кислоты. Добавьте по каплям раствор перманганата калия. Что наблюдается? Чем это можно объяснить? Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



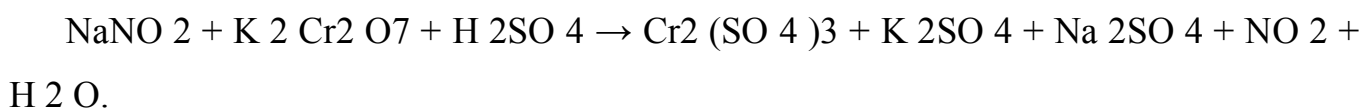
Определите тип данной окислительно-восстановительной реакции.

Опыт 10. Возьмите небольшое количество кристаллического дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, насыпьте его горкой на керамическую плитку. Прикоснитесь горячей лучинкой к кристаллам и подержите некоторое время (до начала бурной реакции). Отметьте происходящие явления. Как изменяется цвет кристаллов? Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



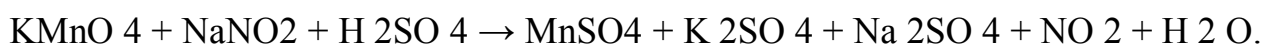
К какому типу принадлежит окислительно-восстановительная реакция?

Опыт 11. Налейте в пробирку 1...2 мл раствора дихромата калия, прилейте равный объем серной кислоты. Добавьте небольшое количество кристаллического нитрита натрия до изменения цвета раствора. Какую степень окисления приобрел атом хрома в результате реакции? Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



К какому типу принадлежит данная реакция? Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет Cr (VI)?

Опыт 12. Налейте в пробирку 2 мл раствора перманганата калия, добавьте 2 мл разбавленной серной кислоты, а затем небольшое количество кристаллического нитрита натрия. Перемешайте реакционную смесь. Наблюдайте изменение цвета раствора. Сравните цвет раствора с цветом раствора какого-либо соединения Mn (II). Составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



Какую степень окисления приобретает марганец? К какому типу принадлежит окислительно-восстановительная реакция?

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Номер задания и опыта.
4. По каждому опыту:
 - экспериментальные наблюдения;
 - электронные уравнения с указанием окислителя, восстановителя и процессов окисления и восстановления;
 - уравнения реакций.
5. Выводы.

9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА s-, и p- ЭЛЕМЕНТОВ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление с химическими свойствами s- и p-элементов и их соединений. Приобретение навыков в составление уравнений реакций с участием s- и p-элементов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

К s-электронному семейству относятся водород, гелий и элементы главных подгрупп I и II групп Периодической системы. В атомах s-элементов происходит заполнение электронами s-орбиталей внешних энергетических уровней, имеющих конфигурацию ns^1 (водород, элементы I группы) или ns^2 (гелий, элементы II группы). Малое число валентных электронов и сравнительно большое удаление их от ядра атома обуславливает металлические свойства s-элементов (за исключением водорода и гелия).

Кислотно-основные свойства соединений s-элементов

Металлы главной подгруппы I группы Периодической системы принято называть щелочными, а находящиеся во II группе Ca, Sr, Ba и Ra щелочно-земельными. Оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов имеют ярко выраженный основной характер. При взаимодействии их с водой образуются гидроксиды, называемые щелочами. В водных растворах они диссоциируют по уравнению $Me(OH)_n = Me^{n+} + nOH^-$. Основным является и оксид магния, но с холодной водой MgO почти не реагирует из-за малой растворимости гидроксида.

Оксид бериллия – амфотерен. С водой BeO не взаимодействует.

Сравнительную способность гидроксидов диссоциировать по основному типу (силу основания) можно оценить с помощью электростатической

модели: разъединение двух разноименно заряженных частиц, Men^+ и OH^- – происходит тем легче, чем больше расстояние между их центрами и чем меньше величины их зарядов. Поскольку радиус и заряд гидроксидиона постоянны, сила основания зависит только от радиуса иона металла и от его заряда. Чем больше радиус и чем меньше заряд, тем сильнее основание.

Экспериментальная оценка силы основания возможна по гидролизуемости соответствующей соли. Соли сильных кислот гидролизуются по катиону, если они образованы слабыми основаниями. Среда в растворе такой соли кислая ($pH < 7$). Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, не подвергаются гидролизу. Растворы таких солей имеют нейтральную реакцию ($pH = 7$).

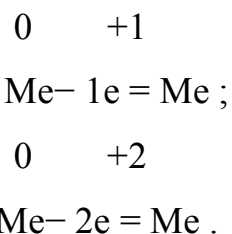
Для основных оксидов и оснований характерны реакции с кислотными оксидами и кислотами. Во всех случаях одним из продуктов является соль. Если в реакции участвует многоосновная кислота или соответствующий ей оксид, возможно получение кислых солей.

Амфотерные соединения BeO и $Be(OH)_2$ взаимодействуют как с веществами кислотного характера, так и с основными соединениями. В последнем случае в отсутствие воды (при сплавлении реагентов) образуются безводные бериллаты $Men BeO_2$, а в водных растворах – гидроксокомплексы типа

$Men [Be(OH)_4]$.

Окислительно-восстановительные свойства s-элементов и их соединений

s-элементы (за исключением H и He) – типичные металлы. В окислительно-восстановительных реакциях они ведут себя как высокоактивные восстановители. В соединениях для них характерна положительная степень окисления, +1 для металлов I группы и +2 для металлов II группы Периодической системы:



Высокая восстановительная активность щелочных и щелочно-земельных металлов позволяет использовать их для получения других металлов из соединений (натрийтермия, кальцийтермия).

Реакционная способность металлов по отношению к воде и водным растворам количественно характеризуется величинами электродных потенциалов. Их значения для металлов, принадлежащих к s-электронному семейству, наиболее отрицательны и для I группы Периодической системы элементов, возрастают в порядке: Li, Rb, K, Cs, Na. Следует обратить внимание на то, что эта последовательность уменьшения активности не совпадает с той, которая получается из сравнения величин потенциалов ионизации: Cs, Rb, K, Na, Li. Этот пример хорошо иллюстрирует разницу микро- и макроскопических характеристик. Потенциал ионизации показывает химическую активность отдельного атома. Электродный потенциал можно рассматривать в первом приближении как величину, характеризующую сумму трех процессов: атомизации (разрушения кристаллической решетки металла), ионизации атома и гидратации образовавшегося иона. С этой точки зрения становится понятным аномально низкое значение стандартного электродного потенциала лития (-3,02 В). Малый радиус его иона обуславливает сравнительно высокую энергию гидратации, что приводит к сильному смещению равновесия $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$ вправо.

Химическая активность металлов в неводных средах не может оцениваться с помощью величин стандартных электродных потенциалов и зависит как от природы металла, так и от характеристик второго реагента. Сравнивая реакционную способность металлов в различных реакциях, нужно помнить о диагональном сходстве в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Так, химическое поведение лития сближает его с магнием, а бериллий по своим свойствам напоминает алюминий.

Типичными для металлов являются окислительно-восстановительные ре-

акции:

1. с простыми веществами (кислородом, азотом, углеродом, серой, галогенами и др.);
2. с водой;
3. с кислотами;
4. с щелочами (для металлов, оксиды которых амфотерны);
5. с растворами солей.

К р-электронному семейству относятся элементы главных подгрупп I II - VIII групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

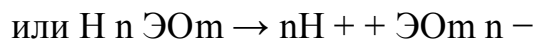
Кислотно-основные свойства соединений р-элементов

В атомах р-элементов происходит заполнение р-подуровня внешнего энергетического уровня. Электронная формула имеет общий вид: ns^2np^{1-6} . По мере увеличения числа электронов во внешнем слое с увеличением заряда ядра атома металлические свойства ослабевают, неметаллические – усиливаются. Рост числа энергетических уровней при постоянном количестве электронов на внешнем слое дает обратный эффект: усиление металлического характера элемента. Условную границу между металлическими и неметаллическими р-элементами в Периодической системе элементов можно провести по линии от бора к астату. Верхняя правая часть – область неметаллов, в левой нижней части находятся металлы.

Оксиды неметаллов имеют кислотный характер, при взаимодействии с водой образуют кислоты. Оксиды и гидроксиды р-элементов металлического характера в большинстве своем амфотерны. В реакцию с водой такие оксиды не вступают.

Способность диссоциировать по кислотному, основному или амфотерному типу объясняется в первом приближении с позиций электростатической модели. Диссоциация основного типа происходит тем легче, чем меньше заряд иона $Эп^+$ и чем больше его радиус.

Отщепление катионов водорода при диссоциации по кислотному типу:



облегчается с увеличением отталкивания между H^+ и Э^{n+} . Поэтому сила кислоты увеличивается с уменьшением радиуса центрального иона Э^{n+} и с ростом величины заряда. 1

Оценить силу кислоты можно по гидролизуемости ее соли. Соли сильных оснований гидролизуются по аниону (если они образованы слабой кислотой) или не подвергаются гидролизу (если они образованы сильной кислотой).

В первом случае среда в растворе соли щелочная, во втором – нейтральная.

Кислотные оксиды и гидроксиды (кислоты) взаимодействуют с основными оксидами и с основаниями. Один из продуктов в этих реакциях – соль. Реакции с многокислотными основаниями могут давать в результате взаимодействия основные соли.

Амфотерные оксиды реагируют как с веществами основного характера, так и с кислотными соединениями. В первом случае продуктом является соединение типа $\text{Na } n \text{ MeO}^m$ (в отсутствие воды, при сплавлении реагентов) или $\text{Na } n [\text{Me}(\text{OH})^m]$ в водном растворе.

Окислительно-восстановительные свойства р-элементов и их соединений

В окислительно-восстановительных реакциях р-элементы проявляют себя различным образом в зависимости от степени окисления их атомов.

Среди простых веществ р-элементов имеются как металлы (например, алюминий, олово, свинец, висмут и др.), так и неметаллы (например, углерод, азот, фосфор, сера и др.).

1

Ионы типа Э^{n+} для неметаллов не существуют реально, поэтому электростатическая модель

дает весьма приближенные результаты и может использоваться только на качественном уровне.

Металлы, образуемые р-элементами, ведут себя в окислительно-восстановительных реакциях как типичные восстановители, реагируя с кислотами. При этом продукты взаимодействия определяются электрохимической активностью металлов, а также природой и концентрацией кислоты. Многие из рассматриваемых металлов взаимодействуют и с щелочами, поскольку их оксиды и гидроксиды амфотерны (например, алюминий, олово и др.). Некоторые активные металлы реагируют с водой, однако для осуществления этой реакции необходима предварительная химическая обработка поверхности металла для снятия оксидной пленки. Ее наличие существенно снижает реакцию способность металлов, которую можно было бы ожидать, анализируя значения их электродных потенциалов.

Простые вещества р-элементов-неметаллов проявляют в окислительно-восстановительных реакциях окислительно-восстановительную двойственность, одновременно понижая и повышая свою степень окисления. Таким веществам свойственна склонность к диспропорционированию, часто в щелочной среде.

В соединениях р-элементы проявляют разнообразные степени окисления от низшей до высшей, величина которой соответствует номеру группы в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Соединения, в состав которых входят атомы р-элементов в промежуточной степени окисления, проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Для изучения окислительно-восстановительных свойств соединений их вводят в реакции с типичными окислителями (например, перманганатом калия, бихроматом калия, кислотами) и с типичными восстановителями (например, сероводородом, иодидом калия).

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Взаимодействие оксидов s-металлов с водой.

а) Налейте в пробирку 4-5 мл дистиллированной воды и добавьте небольшое количество оксида магния.

Тщательно перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой. Добавьте 1-2 капли раствора фенолфталеина. Какой цвет приобретает раствор? Почему? Отметьте растворимость гидроксида в воде. Составьте уравнение реакции оксида с водой и уравнение диссоциации гидроксида в водном растворе.

б) Налейте в пробирку 4-5 мл дистиллированной воды и добавьте небольшое количество оксида кальция.

Тщательно перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой. Добавьте 1-2 капли раствора фенолфталеина. Какой цвет приобретает раствор? Почему? Отметьте растворимость гидроксида в воде. Составьте уравнение реакции оксида с водой и уравнение диссоциации гидроксида в водном растворе.

в) Налейте в пробирку 4-5 мл дистиллированной воды и добавьте небольшое количество оксида бария.

Тщательно перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой и нагрейте реакционную смесь в течение нескольких минут. Добавьте 1-2 капли раствора фенолфталеина. Какой цвет приобретает раствор? Почему? Отметьте растворимость гидроксида в воде. Составьте уравнение реакции оксида с водой и уравнение диссоциации гидроксида в водном растворе.

Опыт 2. Амфотерность гидроксида бериллия

В две пробирки налейте по 1-2 мл раствора хлорида бериллия. Добавьте в каждую раствор гидроксида натрия до выпадения осадка. Отметьте его внешний вид. Затем в первую добавьте 2-3 мл раствора соляной кислоты, во вторую – избыток раствора щелочи. Что наблюдается в том и другом случае? О каких свойствах гидроксида бериллия это свидетельствует? Составьте уравнения реакций.

Опыт 3. Получение амфотерных гидроксидов и изучение их свойств

а) Поместите в две пробирки по указанию преподавателя по 1 мл растворов: 1) сульфата алюминия; 2) хлорида олова (II). В обе пробирки добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка. Затем в первую пробирку добавьте раствор азотной кислоты, а во вторую – концентрированный раствор щелочи.

Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

б) Поместите в две пробирки по указанию преподавателя по 1 мл растворов: 1) хлорида олова (IV); 2) нитрата свинца (II). В обе пробирки добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка. Затем в одну из пробирок добавьте раствор азотной кислоты, а в другую – концентрированный раствор щелочи.

Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

в) Поместите в две пробирки по указанию преподавателя по 1 мл растворов: 1) хлорида сурьмы (III); 2) нитрата висмута (III). В обе пробирки добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка. Затем в одну из пробирок добавьте раствор азотной кислоты, а в другую – концентрированный раствор щелочи.

Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 4. Восстановительные свойства аммиака.

Приготовьте две пробирки. В одну из них налейте 2-4 мл бромной воды, во вторую – 2-4 мл раствора перманганата калия. В каждую из пробирок добавьте 4-6 мл 25-ного % раствора аммиака. Содержимое пробирок слегка нагрейте до изменения окраски растворов.

Составьте уравнения реакций, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а перманганат калия восстанавливается до оксида марганца (IV).

Опыт 5. Окислительные свойства оксида свинца (IV).

а) В пробирку внесите небольшое количество оксида свинца (IV), добавьте 2 мл раствора серной кислоты и 2 мл раствора сульфата марганца. Нагрейте до изменения цвета раствора.

Составьте уравнения реакций. О каких изменениях степеней окисления марганца и хрома говорят наблюдаемые вами изменения цвета реакционной смеси?

б) В пробирку внесите небольшое количество оксида свинца (IV), добавьте 4 мл 40-ного % раствора гидроксида натрия и осторожно нагрейте. В горячий раствор введите по каплям 2 мл раствора сульфата хрома (III). Какие изменения окраски при этом происходят?

Составьте уравнения реакций. О каких изменениях степеней окисления марганца и хрома говорят наблюдаемые вами изменения цвета реакционной смеси?

Опыт 6. Окислительные свойства солей азотной кислоты.

а) В пробирку поместите небольшое количество нитрата натрия и 2-3 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Насыпьте небольшое количество порошка цинка. Какой газ выделяется? Установите его кислотно-основной характер с помощью лакмусовой бумажки.

Составьте уравнение реакции, учитывая образование тетрагидроксоцинката.

б) В пробирку поместите небольшое количество нитрата натрия и 2-3 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Насыпьте небольшое количество порошка алюминия. Какой газ выделяется? Установите его кислотно-основной характер с помощью лакмусовой бумажки.

Составьте уравнение реакции, учитывая образование гексагидроксоалюмината.

Опыт 7. Окислительные свойства соединений висмута (V).

В пробирку внесите 1 мл раствора сульфата марганца (II), 6-8 мл концентрированной азотной кислоты и несколько кристаллов висмутата натрия. Чем объяснить образование фиолетовой окраски? Какой вывод можно сделать об окислительной активности соединений висмута (V)? Составьте уравнение реакции.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Номер задания и опыта.
4. Краткое описание наблюдений.

5. Уравнения реакций: для реакций ионного обмена, образования и разрушения комплексных соединений – в молекулярной и ионно-молекулярной формах; для окислительно-восстановительных реакций – с указанием окислителя и восстановителя, процессов окисления и восстановления, расстановка коэффициентов – методом электронно-ионных уравнений.

Выводы (ответы на вопросы).

10.ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление с химическими свойствами d-элементов и их соединений.

Приобретение навыков в составление уравнений реакций с участием d-элементов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Элементы, у которых последний электрон при распределении электронов по орбиталям поступает на d-подуровень предпоследнего квантового уровня, называются d-элементами. d-элементы образуют побочные IB – VIIB подгруппы и представляют собой металлы. Особенность этих элементов состоит в том, что большинство из них проявляют переменную степень окисления.

Кислотно-основные свойства d-элементов

В зависимости от степени окисления, образуемые d-элементами оксиды или гидроксиды могут проявлять основные, амфотерные и кислотные свойства.

Me- таллы	Основные окси- ды (гидроксиды)	Амфотерные оксиды (гидроксиды)	Кислотные оксиды (кислоты)
+2	+3	+6	
Cr	Cr O , Cr(OH) ₂	Cr ₂ O ₃ , Cr(OH) ₃	Cr O ₃ , H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇
+2	+4	+6	+7
Mn O , Mn(OH) ₂	Mn O ₂ , MnO(OH) ₂	Mn O ₃ ,	Mn ₂ O ₇ , H ₂ MnO ₄ , Mn HMnO ₄
+2	+3	+6	
Fe	FeO , Fe(OH) ₂	Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃	FeO ₃ , H ₂ FeO ₄

С увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов. Оксиды CuO, VO, CrO, FeO, CoO, NiO, MnO являются

оксидами основного характера. Отвечающие им гидратные формы – Cu(OH)₂, V(OH)₂, Cr(OH)₂, Fe(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Mn(OH)₂ представляют собой основания. Для этих оксидов и гидроксидов характерны реакции с кислотами:





В ряде случаев гидроксиды оказываются неустойчивыми и выделить их в свободном виде не удается. Так, взаимодействие солей меди (I) с растворами щелочей приводит не к образованию гидроксида, как это можно было предполагать, а к образованию оксида меди (I). Аналогичные реакции протекают и с солями, образуемыми d-элементами пятого и шестого периодов Периодической системы элементов, например с солями серебра (I), ртути (II).



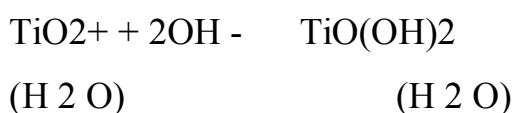
Кислотные оксиды образуют элементы, находящиеся в высоких степенях окисления такие, как марганец (MnO_3 , Mn_2O_7). Соответствующие им гидратные формы являются кислотами. Как правило, устойчивость этих кислот невелика, что лишает возможности выделить их в свободном виде. Вместе с тем известно, что марганцевая кислота HMnO_4 является достаточно устойчивой и относится к группе сильных кислот.

Для кислотных оксидов и гидроксидов характерны реакции со щелочами



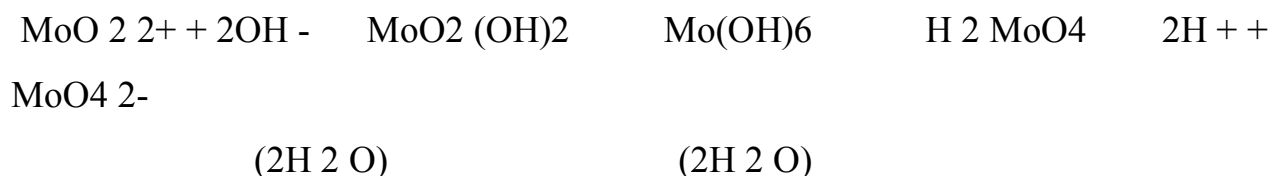
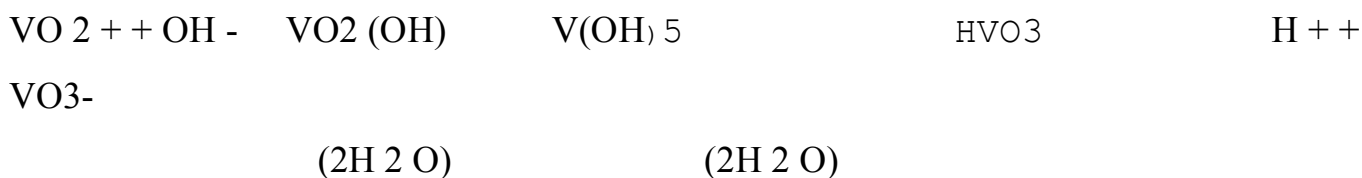
Большая группа оксидов – Sc_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , VO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , ZnO – относится к группе амфотерных. Соответствующие им гидратные формы являются труднорастворимыми амфотерными гидроксидами. Амфотерные свойства могут проявлять гидроксиды некоторых d-элементов, где они находятся в высшей степени окисления (TiO_2 , UO_3 , MoO_3 , V_2O_5). Так как одноатомный катион с высоким зарядом (+4, +5, +6), как правило, в растворе существовать не может, то образуются сложные катионы, которые, как и анионы кислот, содержат кислород (оксикатион).

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА



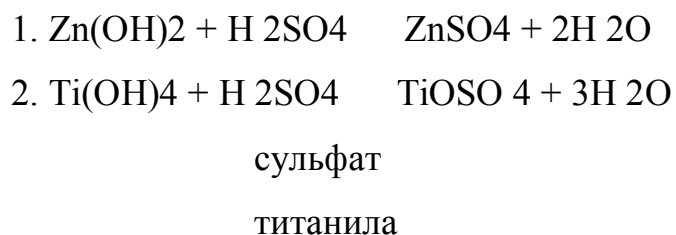
КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА



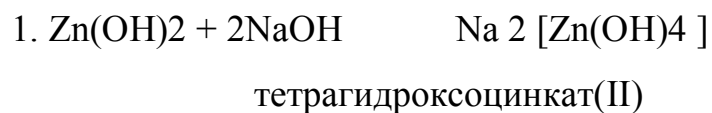


Амфотерные свойства, как правило, оценивают по способности гидроксида участвовать в реакциях с кислотами и щелочами. Амфотерные свойства таких гидроксидов, как $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, выражены очень четко. Они легко вступают в реакции с кислотами и с растворами щелочей, даже разбавленными.

Основные свойства d-элементов



Кислотные свойства d-элементов



натрия



титанат

натрия

В ряде случаев амфотерные свойства гидроксидов выражены слабо и такие гидроксиды с трудом реагируют с щелочами. Тогда для осуществления реакции требуются концентрированные растворы щелочей:

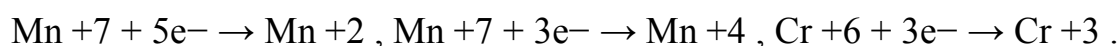


или даже сплавление с твердыми щелочами:

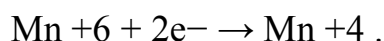
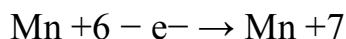


Окислительно-восстановительные свойства соединений d-элементов

Соединения, в которых d-элементы находятся в высшей степени окисления, например Mn_2O_7 , KMnO_4 , CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ проявляют окислительные свойства. Принимая электроны, они участвуют в процессах восстановления:

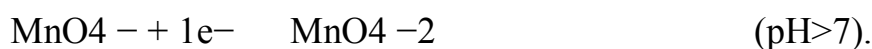
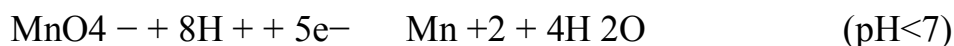


В промежуточной степени окисления атомы d-элементов, в зависимости от условий эксперимента, могут принимать и отдавать электроны, проявляя окислительно-восстановительную двойственность:



На протекание окислительно-восстановительных реакций существенное влияние оказывает среда. Так, ион MnO_4^- (за счет атома марганца, находящегося в состоянии окисления +7) наибольшую окислительную активность проявляет в кислой среде, восстанавливаясь до Mn^{+2} .

В нейтральной и тем более в щелочной среде окислительная активность этого иона снижается: в первом случае MnO_4^- – восстанавливается до Mn^{+2} , а во втором – до Mn^{+4} . Эти процессы, пользуясь ионной формой записи, можно представить следующим образом:



3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. В пробирку с раствором соли цинка прилейте небольшое количество раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Разделите его на две части, к одной прилейте раствор соляной кислоты, а к другой – раствор щелочи. К какому типу гидроксидов относится $Zn(OH)_2$? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

В пробирку с раствором соли кадмия добавьте раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида. Испытайте действие кислоты и щелочи на полученный осадок.

К какому типу гидроксидов относится $Cd(OH)_2$? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 2. В пробирку с раствором соли хрома (III) прилейте небольшое количество раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет осадка. Осадок разделите пополам. К одной части добавьте избыток раствора щелочи, к другой –

раствор соляной кислоты. К какому типу гидроксидов относится $\text{Cr}(\text{OH})_3$? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

Опыт 3. В одну пробирку налейте несколько капель нитрата серебра, в другую – 2 мл сульфата меди. В каждую пробирку добавьте гидроксида натрия. Какие вещества выпадают в осадок в том и в другом случае, к какому классу соединений они относятся? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Пробирку с осадком $\text{Cu}(\text{OH})_2$ нагрейте. Чем объяснить изменение окраски? Сравните термическую устойчивость гидроксидов серебра и меди.

Опыт 4. (Осторожно, соединения ртути ядовиты!) К 1 мл нитрата ртути (II) добавьте раствор щелочи. Отметьте цвет осадка. К какому классу соединений относится полученное вещество? Испытайте его отношение к кислоте и щелочи. Какими свойствами обладает оксид ртути (II)? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 5. В пробирку с раствором хлорида железа (III) прибавьте несколько капель раствора роданида калия (или роданида аммония). Наблюдайте появление окраски, отметьте ее цвет. К полученному раствору небольшими порциями добавляйте раствор хлорида олова (II) до полного исчезновения окраски. Следует учесть, что роданид-ионы дают кроваво-красную окраску в присутствии ионов Fe^{3+} (качественная реакция).

Составьте уравнения реакций. В окислительно-восстановительной реакции коэффициенты поставьте на основе электронных уравнений.

Опыт 6. В вытяжном шкафу! К нескольким кристаллам перманганата калия на часовом стекле прилейте несколько капель концентрированной соляной кислоты. Какой газ выделяется? Составьте уравнение реакции и расставьте коэффициенты на основе электронных уравнений.

Опыт 7. К 1 мл раствора соли железа (III) добавьте 1 мл раствора сульфида натрия. Составьте уравнение реакции и поставьте коэффициенты на основе электронных уравнений.

Опыт 8. В пробирку налейте 1-2 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте 1 мл раствора иодида калия. В какой цвет и почему окрашивается раствор? Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты на основе электронных уравнений.

Опыт 9. В вытяжном шкафу! К 1 мл раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ добавьте 1 мл разбавленной серной кислоты и раствор сульфида аммония $(NH_4)_2S$ до изменения окраски.

Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты на основе электронных уравнений.

Опыт 10. Налейте в пробирку несколько капель нитрата серебра $AgNO_3$, добавьте немного 3 %-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 и раствора гидроксида натрия $NaOH$. Наблюдайте образование свободного серебра. Какой газ при этом образуется? Какую роль в этой реакции играет пероксид водорода? Составьте уравнение реакции и расставьте коэффициенты на основе электронных уравнений.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Номер задания и опыта.
4. Краткое описание наблюдений.
5. Уравнения реакций: для реакций ионного обмена, образования и раз-

рушения комплексных соединений – в молекулярной и ионно-молекулярной формах; для окислительно-восстановительных реакций – с указанием окислителя и восстановителя, процессов окисления и восстановления, расстановка коэффициентов – методом электронно-ионных уравнений.

6. Выводы (ответы на вопросы).

11. Лабораторная работа № 10.

Свойства металлов побочных подгрупп. Железо и его соединения.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление со свойствами металлов побочных подгрупп на примере железа и его соединений, проведение качественных реакций на ионы: Fe^{2+} и Fe^{3+} .

2. Приборы и реактивы: железные стружки, штатив с пробирками, спиртовка, держатель, разбавленные и концентрированные кислоты серная и азотная, FeSO_4 , FeCl_3 , NaOH , HCl , KI , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KCNS .

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт № 1. В пробирки с 1 мл концентрированных (20%) серной и азотной кислотами добавьте железные стружки. Слегка подогрейте содержимое пробирок. Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в окислительно-восстановительном виде.

Опыт № 2. Налейте в пробирку 2-3 мл раствора сульфата железа (II) и добавьте раствор гидроксида натрия. Что наблюдаете? Затем к полученному осадку добавьте хлороводородной кислоты. Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в ионном виде.

Опыт № 3. Налейте в пробирку 2-3 мл раствора хлорида железа (III) и добавьте раствор гидроксида натрия. Что наблюдаете? Затем к полученному осадку прилейте раствор хлороводородной кислоты. Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в ионном виде.

Опыт № 4. К раствору хлорида железа (III) добавьте раствор йодида калия. Что наблюдаете? Запишите уравнение реакции в окислительно-восстановительном виде.

Опыт № 5. Выполните качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

В пробирку с раствором сульфата железа (II) прилейте раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Что наблюдаете? Запишите уравнение реакции в ионном виде. Во вторую пробирку налейте раствор хлорида железа (III) и добавьте в пробирке одну каплю раствора жёлтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Что наблюдаете? Запишите уравнение реакции в ионном виде.

Опыт № 6. В пробирку налейте раствора хлорида железа (III) и добавьте в неё одну каплю раствора тиоцианата калия $KSCN$. Что наблюдаете? Запишите уравнение реакции в ионном виде.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Номер задания и опыта.
4. Краткое описание наблюдений.
5. Уравнения реакций: для реакций ионного обмена, образования и разрушения комплексных соединений – в молекулярной и ионно-молекулярной формах; для окислительно-восстановительных реакций – с указанием окислителя и восстановителя, процессов окисления и восстановления, расстановка коэффициентов – методом электронно-ионных уравнений.

12. Лабораторная работа № 11.

ЭЛЕКТРОЛИЗ.

13. Лабораторная работа № 12.

Состав и свойства полимеров.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомление со свойствами волокон, пластмасс, полисахаридов, изучение влияния различных факторов на величину набухания полимеров.

2. Приборы и реактивы: штатив с пробирками, различные виды пластмасс и волокон, концентрированные азотная и серные кислоты раствор гидроксида натрия, тигельные щипцы, раствор куриного белка ,сульфат аммония.

3. СОДЕРЖАНИЕ И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт № 1 Распознавание пластмасс и волокон.

1.Перед выполнением опытов повторите правила техники безопасности при работе с кислотами, щелочами и огнеопасными веществами.

2. Получите задание у преподавателя: пакетики с пластмассами и волокнами под номерами.

3.Определите вид пластмасс и волокон:

- внимательно рассмотрите выданные вещества, опишите их внешний вид и физические свойства ,заполняя таблицу.

- проверьте горючесть пластмасс и волокон;

- определите характер плавления пластмасс:

-определите действие концентрированных кислот и щелочей на волокна;

- по полученным результатам определите тип пластмасс, используя справочные таблицы № 1 и № 2.

- оформите отчёт по работе;

- сделайте выводы о свойствах пластмасс и волокон.

Таблица № 1

Свойства пластмасс

Пластмассы	Физические свойства	Отношение к нагреванию	Характер горения
Полиэтилен	Жирный на ощупь. Виде плёнки прозрачный, эластичный.	Размягчается, в размягчённом состоянии легко меняет форму, вытягивается в нити.	Горит ярким пламенем с запахом расплавленного парафина Продолжает гореть вне пламени.
Поливинилхлорид	Эластичный, в толстых слоях жёсткий. Прозрачный или непрозрачный.	Размягчается и разлагается с выделением хлороводорода.	Горит коптящим пламенем. Вне пламени гаснет.
Полистирол	Хрупкий, неэластичный,	Размягчается, легко вытягивается в нити.	Горит коптящим пламенем с запахом

	прозрачный, но бывает и непрозрачный.		стирола.
Фенолформальдегидные смолы	Непрозрачная, неэластичная, хрупкая	Не размягчается, разлагается.	Загорается, при длительном пребывании смолы в пламени ощущается характерный запах фенола

Таблица № 2

Свойства волокон

Волокна	Характеристика горения и его результат	Отношение к H_2SO_4 (концент)	Отношение к HNO_3 (концент)	Отношение к $NaOH$ (концент)
Хлопок	Горит быстро с запахом жжёной бумаги. После сгорания остаётся серый пепел	Растворяется	Растворяется. Раствор бесцветный.	Набухает, но не растворяется
<i>Вискозное</i>	Горит быстро с запахом жжёной бумаги. После сгорания остаётся серый пепел	Растворяется. Раствор красно-коричневый	Растворяется. Раствор бесцветный.	Растворяется
<i>Шерсть и шёлк натуральный</i>	Горит с запахом палёного пера. Образуется хрупкий чёрный шарик	Разрушается	Жёлтое окрашивание	Растворяется
<i>Ацетатное</i>	Горит в пламени, вне его гаснет. Спекается в тёмный нехрупкий шарик	Растворяется	Растворяется. Раствор бесцветный.	Желтеет и растворяется
<i>Капрон</i>	При нагревании размягчается, плавится, образуя твёрдый нехрупкий блестящий шарик. Из расплава	Растворяется. Раствор бесцветный	Растворяется. Раствор бесцветный	Не растворяется

	ВЫТЯГИВАЮТСЯ НИТИ			
--	----------------------	--	--	--

Опыт № 2

Высаливание растворов ВМС

Ход работы.

В пробирку к 3 мл раствора белка с помощью лопатки понемногу присыпают кристаллический сульфат аммония в таком количестве, чтобы на дне пробирки образовался небольшой слой нерастворившейся соли. Содержимое пробирки, не перемешивая, оставляют на 10-15 минут. Что наблюдается в растворе белка вблизи границы с твёрдой фазой? Сделайте вывод о влиянии больших количеств электролитов на растворы белков

Опыт № 3

Набухание резины в различных жидкостях (демонстрация)

В сосуды с равными объёмами различных растворителей помещены одинаковые кусочки резины. Оцените визуально степень набухания резины (по истечении нескольких дней) в каждой жидкости и сделайте вывод.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Приложение 2

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 298К

Формула электролита	Кдис.1	Кдис.2	Кдис.3
HF	$6.7 \cdot 10^{-4}$		
HClO	$1.0 \cdot 10^{-8}$		

HClO ₂	5.5·10 ⁻³		
HBrO	2.0·10 ⁻⁹		
H ₂ S	1.1·10 ⁻⁷	1.0·10 ⁻¹⁴	
H ₂ SO ₃	1.7·10 ⁻²	1.0·10 ⁻⁷	
HNO ₂	5.0·10 ⁻⁴		
H ₃ PO ₄	1.1·10 ⁻²	2.0·10 ⁻⁷	3.6·10 ⁻¹³
HCN	4.0·10 ⁻¹⁰		
H ₂ CO ₃	4.4·10 ⁻⁷	5.6·10 ⁻¹¹	
CH ₃ COOH	1.8·10 ⁻⁵		
HCOOH	1.8·10 ⁻⁴		
H ₂ SiO ₃		1.8·10 ⁻¹²	
H ₂ O	1.8·10 ⁻¹⁶		
H ₂ O ₂	2.6·10 ⁻¹²		
NH ₄ OH	1.8·10 ⁻⁵		

Приложение 3

Произведение растворимости

малорастворимых веществ в воде при 298 К

Вещество	ПР
AgBr	6,3·10 ⁻¹³
Ag ₂ CO ₃	6,15·10 ⁻¹²
AgCl	1,56·10 ⁻¹⁰
AgI	1,5·10 ⁻¹⁶
Ag ₂ PO ₄ (200 С)	1,8·10 ⁻¹⁸
Ag ₂ S	5,7·10 ⁻⁵¹
Ag ₂ SO ₄	7,7·10 ⁻⁵
Al (OH) ₃	1,9·10 ⁻³³
BaCO ₃	7·10 ⁻⁹
BaCrO ₄	2,3·10 ⁻¹⁰

BaSO ₄	1,08·10 ⁻¹⁰
CaCO ₃	4,8·10 ⁻⁹
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1·10 ⁻²⁵
CaSO ₄	6,10·10 ⁻⁵
CdCO ₃	2,5·10 ⁻¹⁴

Вещество ПР

CuCO ₃	2,36·10 ⁻¹⁰
Cu(OH) ₂	5,6·10 ⁻²⁰
CuS	4·10 ⁻³⁸
Fe(OH) ₃ (180 C)	3,8·10 ⁻³⁸
FeS	3,7·10 ⁻¹⁹
Mg(OH) ₂	2,8·10 ⁻¹¹
MgS	2,0·10 ⁻¹⁵
MnCO ₃	5,05·10 ⁻¹⁰
MnS (180 C)	5,6·10 ⁻¹⁶
PbCO ₃	1,5·10 ⁻¹³
PbCl ₂	1,7·10 ⁻⁵
PbS (180 C)	1,1·10 ⁻²⁹
PbSO ₄	1,8·10 ⁻⁸
SrCO ₃	9,42·10 ⁻¹⁰
SrSO ₄	2,8·10 ⁻⁷
ZnCO ₃	6·10 ⁻¹¹
Zn(OH) ₂ (180 C)	4·10 ⁻¹⁶

Приложение 4

КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Уравнение диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости, КН
[Ag(CN) ₂] ⁻ Ag ⁺⁺ +2CN ⁻	1,0·10 ⁻²¹
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ Ag ⁺⁺ +2NH ₃	5,89·10 ⁻⁸

[Ag(S2O3)2]3- Ag++2S2O32-	1,00·10-18
[AlF6]3- Al3++3F-	1,45·10-25
[Au(CN)2]+ Au++2CN-	5,01·10-39
[Cd(CN)4]2- Cd2++4CN-	7,66·10-18
[CdI4]2- Cd2++4I-	7,94·10-7
[Cd(NH3)4]2+ Cd2++4NH3	2,75·10-7
[Co(CNS)4]2- Co2++4CNS-	5,50·10-3
[Cd(NH3)6]2+ Co2++6NH3	4,07·10-5
[Cu(CN)2]- Cu++2CN-	1,00·10-24
[Cu(CN)4]3- Cu++4CN-	5,13·10-31
[Cu(NH3)4]2+ Cu2++4NH3	9,33·10-13
[Fe(CN)6]4- Fe2++6CN-	1,00·10-24
[Fe(CN)6]3- Fe2++6CN-	1,00·10-31
[HgCl4]2- Hg2++4Cl-	6,03·10-16
[Hg(CN)4]2- Hg2++4CN-	3,02·10-42
[Hg(CNS)4]2- Hg2++4CNS-	1,29·10-22
[HgI4]2- Hg2++4I-	1,38·10-30
[Ni(CN)4]2- Ni2++4CN-	1,00·10-22
[Ni(NH3)6]2+ Ni2++6NH3	9,77·10-9
[Zn(CN)4]2- Zn2++4CN-	1,00·10-16
[Zn(CNS)4]2- Zn2++4CNS-	5,00·10-2
[Zn(NH3)4]2+ Zn2++4NH3	2,00·10-9
[Zn(OH)4]2- Zn2++4OH-	7,08·10-16

Приложение 5

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ E0 НЕКОТОРЫХ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ
ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДОРОДНОМУ ЭЛЕКТРОДУ

Уравнение процесса	Характер среды	E0, В
Азот		
NO3- + 2H+ + 2e- → NO2- + H2O	pH ≤ 7	+ 0.84
NO3- + H2O + 2e- → NO2- + 2OH-	pH > 7	+ 0.01
HNO2 + H+ + e- → H2O + NO	pH < 7	+ 0.99
NO3- + 2H+ + e- → NO2 + H2O	pH < 7	+ 0.8
NO3- + 4H+ + 3e- → NO + 2H2O	pH < 7	+ 0.96
NO3- + 10H+ + 8e- → NH4+ + 3H2O	pH < 7	+ 0.87
N2 + 8H+ + 6e- → 2NH4+	pH < 7	+ 0.26
Бром		
Br2 + 2e- → 2Br-	pH < 7	+ 1.09
2BrO- + 2H2O + 2e- → Br2 + 4OH-	pH > 7	+ 0.45
Железо		

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	pH < 7	+ 0.77
Иод		
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	pH < 7	+ 0.54
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + H_2O$	pH < 7	+ 1.19

96

Уравнение процесса	Характер среды	E ⁰ , В
Кислород		
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	pH ≤ 7	+ 0.62
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	pH < 7	+ 1.78
Марганец		
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	pH > 7	+ 0.56
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	pH < 7	+ 1.57
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	pH = 7	+ 0.60
$MnO_4^- + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	pH = 7	+ 1.23
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	pH = 7	+ 1.69
Сера		
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$	pH < 7	+ 0.20
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	pH > 7	- 0.93
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$	pH < 7	+ 0.31
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow S + 4H_2O$	pH < 7	+ 0.36
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	pH < 7	+ 0.17
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	pH < 7	+ 0.14
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O$	pH < 7	+ 0.45
Хром		
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	pH < 7	+ 1.33
$CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightarrow CrO_2^- + 4OH^-$	pH > 7	- 0.13
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	pH < 7	+ 1.48

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ E^0 НЕКОТОРЫХ
МЕТАЛЛОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ 298 К

Электрод	E^0 E Me ⁿ⁺ / Me, В	Электрод	E^0 E Me ⁿ⁺ / Me, В
Li ⁺ , Li	-3,045	Fe ²⁺ , Fe	-0,440
Rb ⁺ , Rb	-2,925	Cd ²⁺ , Cd	-0,403
K ⁺ , K	-2,925	In ³⁺ , In	-0,343
Cs ⁺ , Cs	-2,923	Tl ⁺ , Tl	-0,336
Ra ²⁺ , Ra	-2,916	Co ²⁺ , Co	-0,277
Ba ²⁺ , Ba	-2,906	Ni ²⁺ , Ni	-0,250
Ca ²⁺ , Ca	-2,866	Sn ²⁺ , Sn	-0,136
Na ⁺ , Na	-2,714	Pb ²⁺ , Pb	-0,126
Mg ²⁺ , Mg	-2,363	Fe ³⁺ , Fe	-0,036
Be ²⁺ , Be	-1,850	H ⁺ , H ₂	0,000
Al ³⁺ , Al	-1,662	Bi ³⁺ , Bi	+0,215
Mn ²⁺ , Mn	-1,180	Cu ²⁺ , Cu	+0,337
Cr ²⁺ , Cr	-0,913	Ag ⁺ , Ag	+0,799
Zn ²⁺ , Zn	-0,763	Hg ²⁺ , Hg	+0,854
Cr ³⁺ , Cr	-0,740	Au ³⁺ , Au	+1,498