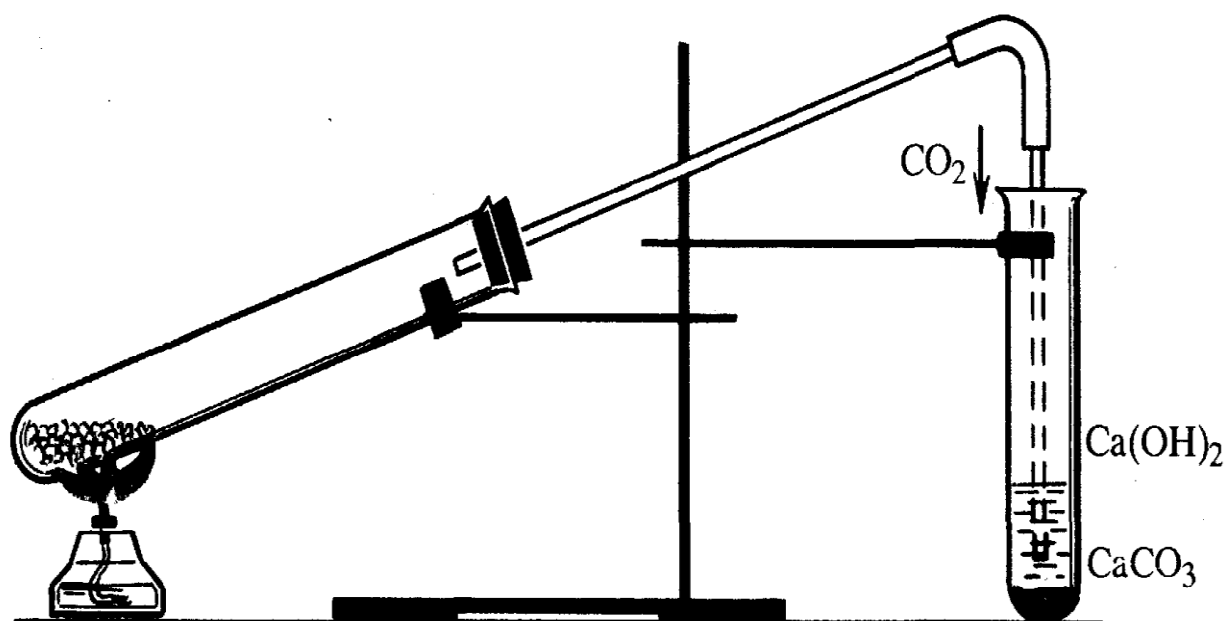




Т.В. КОСТЫРИНА, Т.П. СТОРОЖЕНКО, В.А. ВОЛЫНКИН

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Часть вторая

Министерство образования и науки Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Т.В. КОСТЫРИНА, Т.П. СТОРОЖЕНКО, В.А. ВОЛЫНКИН

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Часть вторая

Краснодар
2016

УДК 54(076.5)

ББК 24.1 я73

К 726

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор

Т.Н. Боковинова

Доктор химических наук, профессор

В.Д. Стрелков

Костырина, Т.В., Стороженко, Т.П., Волынкин, В.А.

К 726 Общая химия: лабораторный практикум / Т.В. Костырина, Т.П. Стороженко, В.А. Волынкин. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2016. – 97 с. 100 экз.

Лабораторный практикум содержит указания к выполнению лабораторных работ 1-й части курса «Неорганическая химия». Выполнение лабораторных работ позволит студентам закрепить знания о применении количественных соотношений в химии, возможности протекания химических процессов, равновесий в водных растворах, свойствах неорганических соединений и их зависимости от электронной конфигурации атомов.

Адресуется студентам 1-го курса ОДО, обучающимся по направлению 04.03.01 Химия.

УДК 54(076.5)

ББК 24.1 я73

© Кубанский государственный
университет, 2016

© Костырина Т.В., Стороженко Т.П.,
Волынкин В.А., 2016

Цель обучения состоит в том, чтобы научиться обходиться без учителя.

Элберт Хаббард

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Цель работы. Изучение свойств растворов электролитов.

ЗАДАЧИ

1. Ознакомление с электрохимическим методом изучения диссоциации электролитов, основанным на свойстве их водных растворов проводить электрический ток.
2. Изучение зависимости степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора.
3. Прогнозирование и объяснение направлений обменных реакций в растворах электролитов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Отклонения растворов от идеальности. Активность. Коэффициент активности. Электролитическая диссоциация. Изотонический коэффициент. Сильные и слабые электролиты. Диссоциация слабых электролитов. Константа и степень диссоциации. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации. Закон разбавления Освальда. Теория Дебая–Хюккеля для растворов электролитов. Основные положения протолитической теории Бренстеда–Лоури, применение её к реакциям в водных и неводных растворах.

Дайте определения следующих понятий: электролитическая диссоциация, электролит, сильный и слабый электролит, степень диссоциации, изотонический коэффициент, активность, коэффициент активности, константа диссоциации.

Сформулируйте основные положения: теории электролитической диссоциации Сванте Аррениуса; протолитической теории Бренстеда–Лоури; теории Дебая–Хюккеля для растворов электролитов. Обсудите границы применимости каждой теории.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

1. Вычисление изотонического коэффициента раствора сильного электролита по: а) осмотическому давлению раствора; б) давлению пара растворителя над раствором; в) повышению температуры кипения раствора.

2. Вычисление степени диссоциации электролита по а) величине изотонического коэффициента; б) осмотическому давлению его раствора; в) понижению давления пара растворителя над раствором; г) понижению температуры замерзания его раствора.

3. Вычисление степени электролитической диссоциации слабого электролита по а) числу растворенных частиц; б) величине его константы диссоциации.

4. Вычисление концентрации ионов в растворе электролита по его степени диссоциации.

5. Вычисления, связанные со смещением равновесия диссоциации слабого электролита.

6. Вычисление ионной силы раствора сильного электролита, активной концентрации раствора сильного электролита, среднего коэффициента активности сильного электролита по ионной силе раствора.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подберите из сборника задач систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.

2. Решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Как можно представить механизм процесса электролитической диссоциации?

2. Какие особенности структуры растворенных веществ обуславливают их поведение как электролитов?

3. Какие особенности структуры молекул растворителя определяют возможность диссоциации растворенных в нём веществ?

4. Рассмотрите характер изменения кислотно-основных свойств гидроксидов элементов в зависимости от их положения в Периодической системе.

5. Почему в случае сильных электролитов используют понятия «эффективная концентрация ионов», «кажущаяся степень диссоциации», «активность ионов»?

6. В какой форме закон действующих масс применим к сильным электролитам?

7. Проанализируйте, как влияют перечисленные факторы на степень электролитической диссоциации вещества: степень ионности химической связи в соединении; энергия химической связи в нём; энергия межмолекулярного взаимодействия растворенного вещества и растворителя; энергия гидратации образующихся ионов; энергия кристаллической решетки растворяемого вещества; количество растворителя; температура; молекулярная масса растворенного вещества.

8. Как изменится степень диссоциации в растворе слабого электролита при нагревании раствора; при длительном его упаривании?

9. Как влияет на степень диссоциации уксусной кислоты введение в раствор ионов водорода; ацетат ионов; разбавление раствора?

10. Почему при добавлении ацетата натрия в смесь цинка и соляной кислоты выделение водорода замедляется?

11. Каким образом можно понизить концентрацию гидроксид-ионов в водных растворах аммиака и гидроксида натрия? Объясните, почему не осаждается гидроксид магния при добавлении раствора аммиака к раствору хлорида магния, содержащему хлорид аммония.

12. Покажите на примере азотистой кислоты, что понятие кислот и оснований в теории Аррениуса есть частный случай теории Бренстеда–Лоури.

13. Какие частицы являются сопряженными основаниями для следующих кислот: HCl , NH_3 , H_3PO_4 , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{B}(\text{OH})_3$; сопряженными кислотами для следующих оснований: I^- , H_2O , NH_3 , HPO_4^{2-} , $\text{Be}(\text{OH})_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$?

Опыт 1. Экспериментальные наблюдения электролитической диссоциации

Электропроводность водных растворов кислот, солей и оснований. Сильные и слабые электролиты

Прибор для определения электропроводности раствора (рис. 1) со свободными покрытыми изоляцией проводами 1 и 2 включите в сеть **постоянного тока**. Взяв в руки изолированные провода, соедините между собой их зачищенные концы. Если лампочка загорелась, реостат исправен.

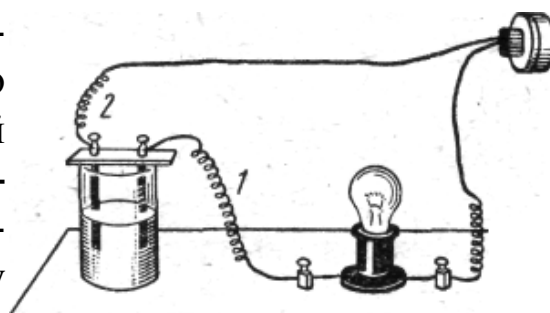


Рис. 1. Прибор для определения электропроводности раствора

Выньте вилку из штепселя. Рис. 1. Прибор для определения электропроводности раствора
Стакан емкостью 50 мл наполните на $\frac{1}{2}$ его объема дистиллированной водой и накройте крышкой с укрепленными в ней графитовыми электродами, которые должны быть частично погружены в воду, но не касаться дна стакана. Поставьте стакан на подставку прибора, присоедините зачищенные концы проводов к электродам, как указано на рис. 1, и снова включите прибор в сеть. Загорается ли лампочка? Проводит ли электрический ток дистиллированная вода?

Приподняв крышку с электродами, внесите в стакан с водой 4–5 микрошпателей мелко растертого сахара, размешайте стеклянной палочкой и опустите электроды в раствор. Загорелась ли лампочка? Является ли сахар электролитом?

Снова приподнимите крышку, внесите в тот же стакан 4–5 микрошпателей поваренной соли, размешайте и опустите электроды в раствор. Проводит ли раствор поваренной соли электрический ток? Отключите прибор от электрической сети.

Выньте электроды, опустите их в стакан с дистиллированной водой, промойте и вытрите фильтровальной бумагой. В сухой чистый стакан насыпьте сухой поваренной соли, накройте крышкой с электродами так, чтобы электроды соприкасались с солью. Загорается ли лампочка? Объясните, почему водный раствор поваренной соли является проводником электрического то-

ка, хотя дистиллированная вода и сухая соль в отдельности ток не проводят. К электролитам или к неэлектролитам относится поваренная соль? Напишите уравнение ее диссоциации.

Испытайте аналогичным образом электропроводность 0,1 н. растворов серной кислоты, гидроксида натрия NaOH , этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, сульфата меди (медного купороса), глюкозы, гидроксида аммония NH_4OH , уксусной кислоты CH_3COOH , наливая каждый из перечисленных растворов в отдельный стакан емкостью 50 мл на $\frac{1}{2}$ его объема. Промывайте электроды после каждого испытания дистиллированной водой. Какие из испытанных вами веществ являются электролитами? Напишите уравнения диссоциации каждого из них. По интенсивности загорания электрической лампочки отметьте сильные и слабые электролиты. К сильным или слабым электролитам относятся гидроксид аммония и уксусная кислота? Слейте их в один стакан и снова опустите электроды. Изменилась ли яркость свечения лампочки? К сильным или слабым электролитам относится полученная при сливании растворов соль ацетат аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$?

Сделайте общий вывод: сильными или слабыми электролитами являются кислоты? основания? соли? Чем измеряется сила электролита? Укажите условные значения степени и константы диссоциации для сильных, слабых и средней силы электролитов.

Наблюдение движения ионов в растворах электролитов

В прибор, показанный на рис. 2, налейте на высоту 2–3 см раствор перманганата калия KMnO_4 , затем осторожно, по стенке, чтобы растворы не перемешались, долейте раствор нитрата калия. Включите прибор в сеть постоянного тока и наблюдайте в одном колене прибора проникновение розового раствора в бесцветный слой раствора нитрата калия. Напишите уравнение диссоциации перманганата калия.

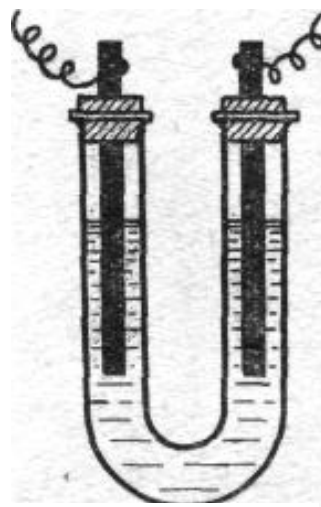


Рис. 2. Прибор для определения движения ионов

? Какой ион окрашивает раствор перманганата калия в фиолетово-красный цвет? Каков заряд этого иона и к какому электроду он движется: к катоду или к аноду?

Аналогичный опыт можно проделать с растворами медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, поверх которого налить раствор сульфата калия K_2SO_4 .

? Какой ион будет подниматься вверх? К катоду или к аноду он движется?

Сравнение химической активности соляной и уксусной кислот

Налейте в одну пробирку на $\frac{1}{3}$ ее объема 2 М раствор уксусной кислоты, в другую — столько же 2 М раствора соляной кислоты. В обе пробирки бросьте по кусочку цинка (по возможности одинакового размера).

? Какой газ выделяется в пробирках? В какой пробирке процесс идет более энергично? Напишите уравнения протекающих реакций. От концентрации каких ионов в растворе зависит скорость выделения водорода?

Учитывая, что для опыта взяты растворы соляной и уксусной кислот одинаковой общей концентрации (2 М), решите, в растворе какой из них концентрация ионов водорода выше, т. е. какая кислота сильнее. Сравните ваши выводы с табличными данными, характеризующими количественно степень диссоциации соляной и уксусной кислот.

Опыт 2. Определение изотонического коэффициента и кажущейся степени диссоциации хлорида натрия криоскопическим методом (выполняется группой студентов)

Приготовьте в кристаллизаторе 1 (рис. 3) охлаждающую смесь из воды, мелких кусочков льда и поваренной соли. В стакан 2 на 200–250 мл налейте 100 мл дистиллированной воды, поместите стакан в охлаждающую смесь и накройте крышкой с отверстием для термометра 3 и мешалки 4.

Термометр с делениями на $0,1^{\circ}\text{C}$ прикрепите к кольцу штатива и опустите в стакан так, чтобы шарик с ртутью был погружен в воду.

Перемещая мешалку вверх и вниз, наблюдайте за понижением температуры воды в стакане. Отметьте температуру появления первых кристаллов льда (t_1), являющуюся температурой замерзания воды в условиях данного опыта.

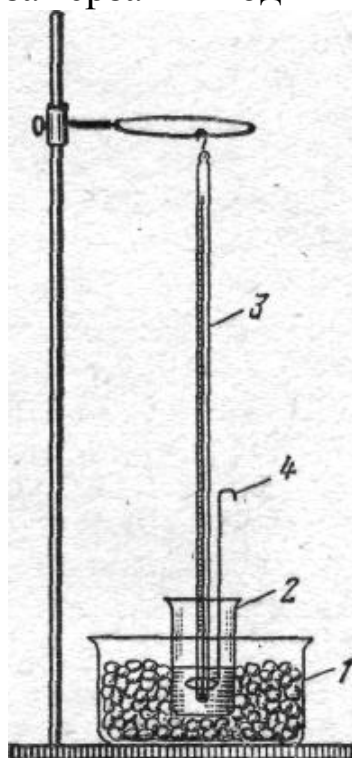


Рис. 3. Упрощенный криоскоп: 1-кристаллизатор; 2-стакан; 3-термометр; 4-мешалка

Выньте стакан с водой из кристаллизатора, всыпьте в него 10 г предварительно высушенного хлорида натрия и перемешайте раствор до полного растворения соли. После этого поместите стакан с раствором в охлаждающую смесь, опустите в него термометр и, перемешивая раствор мешалкой, снова следите за понижением температуры. Отметьте температуру, при которой появятся первые кристаллы льда, т. е. температуру замерзания раствора t_2 .

По закону Рауля вычислите $\Delta t_{\text{теор}}$ (понижение температуры замерзания раствора по сравнению с водой) неэлектролита с моляльной концентрацией c_m , равной концентрации исследованного раствора хлорида натрия. Криоскопическая константа воды $K_{\text{кр}}$ равна $1,86^{\circ}\text{C}$.

Запись экспериментальных данных

Масса хлорида натрия	m_1
Масса воды (растворителя)	m_2
Моляльная концентрация раствора	c_m
Температура замерзания воды, $^{\circ}\text{C}$	t_1
Температура замерзания раствора, $^{\circ}\text{C}$	t_2
Наблюдаемое понижение температуры замерзания	$\Delta t = t_2 - t_1$

Определите изотонический коэффициент Вант-Гоффа, а также кажущуюся степень диссоциации α хлорида натрия.

? Почему коэффициент Вант–Гоффа для NaCl не равен двум? Что такое кажущаяся степень диссоциации?

Опыт 3. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

Влияние разбавления раствора на степень электролитической диссоциации

В стакан на 50 мл налейте 25 мл концентрированной уксусной кислоты и накройте стакан крышкой с укрепленными в ней графитовыми электродами. Подключите электроды в электрическую сеть постоянного тока последовательно с ламповым реостатом (рис. 1). Хорошо ли проводит ток концентрированная уксусная кислота?

Отлейте 5 мл кислоты из стакана в мензурку, добавьте дистиллированной воды до 25 мл и вылейте полученный раствор во второй стакан емкостью 50 мл. Измерьте проводимость электрического тока через разбавленный в пять раз раствор уксусной кислоты. Разбавьте полученный раствор еще в 5 раз и повторите разбавление раствора уксусной кислоты и определение проводимости получаемых растворов еще 2—3 раза. Наблюдайте усиление свечения лампочки.

? В какую сторону сместилось равновесие диссоциации уксусной кислоты? Как зависит степень диссоциации от разбавления раствора?¹ Объясните наблюдаемое явление, написав выражение константы диссоциации уксусной кислоты.

Влияние добавления соли слабой кислоты на степень диссоциации этой кислоты

В две пробирки внесите по 5–7 капель 0,1 М раствора уксусной кислоты. В каждую пробирку добавьте по одной капле

¹ Для каждого электролита существует свой предел разбавления, в рамках которого концентрация ионов в единице объема увеличивается вследствие увеличения степени диссоциации при разбавлении. Выше этого предела концентрация ионов может уменьшаться за счет сильного увеличения объема раствора.

метилового оранжевого. Как окрасился индикатор под влиянием ионов H^+ ? Одну пробирку с уксусной кислотой оставьте в качестве контрольной, в другую прибавьте 2–3 микрошпателя сухой соли ацетата натрия NaCH_3COO . Перемешайте раствор стеклянной палочкой и сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации. Объясните, как смещается равновесие диссоциации уксусной кислоты при добавлении к ней ацетат-ионов CH_3COO^- из соли.

? Как меняются при этом степень диссоциации уксусной кислоты и концентрация ионов H^+ ? Увеличится или уменьшится степень диссоциации уксусной кислоты от добавления к ней сильной кислоты?

Влияние добавления соли слабого основания на степень диссоциации этого основания

Внесите в две пробирки по 5–7 капель 0,1 М раствора аммиака. В каждую пробирку прибавьте по одной капле фенолфталеина. Как окрашивается фенолфталеин под влиянием гидроксид-ионов OH^- , имеющих в растворе?

Одну пробирку с раствором аммиака оставьте в качестве контрольной, в другую добавьте щепотку хлорида аммония. Перемешайте раствор стеклянной палочкой и сравните цвет полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. На увеличение или уменьшение концентрации ионов OH^- указывает изменение окраски раствора? Напишите уравнение диссоциации гидроксида аммония NH_4OH . Объясните смещение равновесия диссоциации при добавлении к раствору хлорида аммония. Увеличилась или уменьшилась при этом степень диссоциации гидроксида аммония?

Опыт 4. Направление обменных ионных процессов в растворах электролитов

Образование малорастворимых веществ

С помощью таблицы растворимости решите, какие реактивы можно использовать для осаждения ионов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} . Проведите эти реакции. Укажите цвет осадков. Напишите уравнения в ионном виде.

В две пробирки налейте раствор сульфата меди CuSO_4 . В одну пробирку добавьте раствор гидроксида натрия NaOH , в другую – раствор гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Чем объяснить, что объем осадка во второй пробирке больше?

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения протекающих реакций, направленных в сторону образования малорастворимых веществ.

Образование слабых кислот и оснований

В две пробирки внесите по 5–7 капель: в первую – раствора ацетата натрия NaCH_3COO , во вторую – хлорида аммония. Добавьте в первую пробирку несколько капель серной кислоты (1:1), перемешайте раствор стеклянной палочкой и слегка подогрейте.

Определите по запаху, что реакция протекала в сторону образования слабой уксусной кислоты. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций². Во вторую пробирку добавьте 4 М раствора щелочи и подогрейте раствор. Определите по запаху выделение аммиака. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции, протекающей в сторону образования слабого основания NH_4OH , и уравнение его распада на аммиак и воду.

Реакции нейтрализации

Возьмите в две пробирки по 5–7 капель 2 М раствора щелочи и добавьте по одной капле фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин окрасился в красный цвет? В одну про-

² Слабые электролиты в ионных уравнениях как в правой, так и в левой части равенства записываются в виде недиссоциированных молекул.

бирку добавляйте по каплям 2 М раствор соляной или серной кислоты, во вторую – 2 М раствор уксусной кислоты до обесцвечивания раствора. Чем объясняется исчезновение гидроксид-ионов при добавлении кислоты? В каком случае обесцвечивание раствора наступило быстрее?

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций нейтрализации щелочи соляной и уксусной кислотами. Почему равновесие ионного процесса смещается в сторону образования воды при наличии в левой части равенства малодиссоциированных молекул уксусной кислоты?

Образование летучих продуктов реакции

Поместите в две пробирки по 5–7 капель раствора соды Na_2CO_3 . Проверьте наличие в растворе иона CO_3^{2-} , для чего в одну пробирку добавьте несколько капель хлорида кальция. Какое вещество выпало в осадок? Напишите ионное уравнение реакции.

Добавьте во вторую пробирку несколько капель серной кислоты (1:1) и наблюдайте выделение газа. Подогрейте слегка пробирку, дождитесь конца выделения газа и добавьте несколько капель раствора хлорида кальция. Почему не выпадает осадок CaCO_3 ? Напишите ионное уравнение реакции взаимодействия соды с серной кислотой.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЗАДАЧИ

1. Изучение влияния органического компонента на электропроводность растворов электролитов.
2. Сравнение реакций слабых и сильных кислот с магнием.
3. Определение изотонических коэффициентов сильных электролитов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Проводят ли электрический ток следующие системы:
а) сжиженный хлороводород; б) водопроводная вода; в) дождевая вода; г) расплавленный гидроксид натрия? Предложите наибольшее число возможных способов оценки способности электролитов к диссоциации. Представьте ответ в виде письменного объяснения.

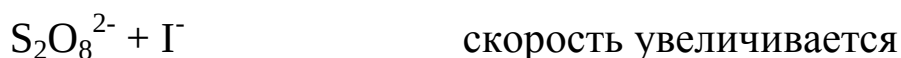
2. Увеличится или уменьшится концентрация ионов водорода в растворах кислот при введении в них одноименных анионов: а) HNO_3 ; б) CH_3COOH ; в) HCN ; г) H_2SO_4 ? Подготовьте устный аргументированный ответ.

3. Приведите по крайней мере пять характеристик воды, которые объясняют её широкое использование в качестве растворителя электролитов. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих безводных солей (цифра в скобках указывает число молекул воды в первой зоне гидратации катионов): сульфат неодима (III) (8), перхлорат свинца (II) (4), нитрат уранила (6), тиосульфат аммония (0), нитрат диртути (2), сульфат хрома (III)-калия (6).

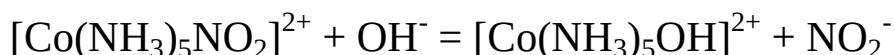
4. Составьте уравнения протолитических реакций между основанием – жидким аммиаком и безводными кислотами HCl , CH_3OH , HCOOH , HSO_4^- , HClO_4 . Как вы считаете, будут ли эти реакции практически необратимыми? При подготовке ответа используйте справочную и учебную литературу.

5. Раствор, полученный растворением в 150 г воды 2,90 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кипит при $100,09^\circ\text{C}$. Вычислите степень диссоциации нитрата цинка в этом растворе и определите температуру замерзания и осмотическое давление при 20°C этого раствора.

6. Используя примеры влияния повышения ионной силы раствора на скорость реакций, попытайтесь вывести правило, позволяющее предсказать влияние ионной силы раствора на скорость реакции между ионами:



7. Скорость реакции



зависит от ионной силы раствора следующим образом:

I	2,34	5,61	8,10	11,22	11,73	16,90
$k \cdot 10^4$	5,81	5,16	4,79	4,43	4,38	3,97

Определите константу скорости этой реакции при ионной силе, равной нулю. Вычислите константу скорости этой реакции в 0,1, 1 и 10 М растворах перхлората натрия и в таких же растворах сульфата натрия. Можно ли считать вещества, изменяющие ионную силу раствора, катализаторами или ингибиторами?

8. Константы диссоциации некоторых кислот элементов третьего периода Периодической системы следующие:

Кислота	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^3$	беск.
K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	беск.

Какая прослеживается зависимость силы кислоты от места элемента в периоде периодической системы, заряда центрального иона и его радиуса? Предскажите константы диссоциации алюминиевой кислоты.

9. Константа диссоциации уксусной кислоты при 10, 25 и 40 °С равна соответственно $1,729 \cdot 10^{-5}$, $1,754 \cdot 10^{-5}$ и $1,703 \cdot 10^{-5}$. Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации кислоты в интервалах температур 10–25° С и 25–40° С. Объясните полученные результаты.

10. Для процесса диссоциации фосфорной кислоты в водном растворе

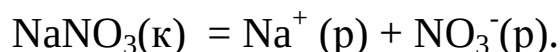
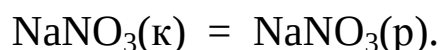


$\Delta H_{298}^0 = -8,1$ кДж/моль и $\Delta S_{298}^0 = -68,2$ Дж/(К·моль). Изменения энтальпии и энтропии – отрицательны, хотя, казалось бы, при диссоциации для разрыва связей требуется энергия, а увеличение числа частиц должно привести к уменьшению степени порядка. Объясните этот удивительный факт.

11. При растворении 5,00 г нитрата натрия в 100 мл воды температура раствора повысилась от 18,03 до 20,99° С. Предполагая, что теплоёмкость раствора равна теплоёмкости воды, т.е. 4,184 Дж/(К· г), определите энтальпию растворения соли (кДж/моль). Затем:

– сравните полученное экспериментальное значение с вычисленным по табличным термодинамическим данным для $\text{Na}^+(\text{p})$, $\text{NO}_3^-(\text{p})$, $\text{NaNO}_3(\text{к})$ и $\text{NaNO}_3(\text{p})$;

– проведите расчет, пользуясь следующими уравнениями:



Сравните результаты и сформулируйте выводы;

– объясните, почему процесс растворения проходит самопроизвольно.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Цель работы. Ознакомление с общими свойствами малорастворимых электролитов и методикой расчетов, связанных с произведением растворимости.

ЗАДАЧИ

1. Получение осадков малорастворимых электролитов.
2. Изучение условий растворения осадков малорастворимых электролитов.
3. Знакомство с методами количественного определения и использования ПР малорастворимых электролитов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Равновесие между раствором электролита и осадком. Произведение растворимости (активности). Условие выпадения осадка. Солевой эффект.

Сформулируйте определения следующих понятий: раствор разбавленный, концентрированный, пересыщенный, насыщенный, ненасыщенный; концентрация, активность ионов; раствор с нулевой ионной силой или с определенным значением ионной силы; равновесие гомогенное, гетерогенное; произведение концентраций, произведение активностей; солевой эффект.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

1. Вычисление концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.

2. Вычисление концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе в присутствии одноименных ионов.

3. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита.

4. Определение условий выпадения осадка.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подберите из сборника задач или составьте самостоятельно систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.

2. Решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Приведите определение понятия «произведение растворимости». Напишите выражения для произведения растворимости (ПР) AgCl , Ag_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Можно ли с помощью ПР характеризовать растворимость NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$? Ответ обоснуйте.

2. Как изменится растворимость осадка при добавлении одноименного иона; увеличении ионной силы раствора за счет введения хорошо растворимых сильных электролитов?

3. Какие из перечисленных факторов влияют на численное значение ПР: температура раствора; концентрация ионов вещества в растворе; величина поверхности осадка; энтальпия образования малорастворимого вещества и энтальпия образования его ионов в растворе; энергия гидратации ионов в растворе; энергия кристаллической решетки малорастворимого вещества?

4. Пользуясь значениями ПР, объясните, почему BaSO_4 осаждается из раствора хлорида бария при добавлении разбавленной серной кислоты, тогда как для осаждения CaSO_4 требуется добавление концентрированной H_2SO_4 .

5. Будет ли выпадать осадок, если произведение концентраций ионов вещества в растворе больше произведения растворимости данного вещества; меньше этой величины; равно ей?

6. Как влияет величина pH на образование малорастворимых осадков BaSO_4 , BaCO_3 , PbCl_2 , PbCO_3 , PbI_2 ?

7. Рассмотрите условия растворения малорастворимых осадков. Как перевести в растворимое состояние CaCO_3 , Zn(OH)_2 , AgCl , BaSO_4 ?

8. Следующие соли: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CaF_2 , RaSO_4 имеют значения ПР одного порядка (10^{-11}). Будут ли их растворимости (моль/л) иметь значения одного и того же порядка?

Опыт 1. Условия выпадения осадка

Внесите в две пробирки по 2—3 капли раствора сульфата марганца (II). В одну из них добавьте такой же объем сероводородной воды, в другую — раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В каком случае выпал осадок? Напишите ионное уравнение реакции. В чем заключается условие выпадения осадка по правилу произведения растворимости?

Пользуясь этим правилом, объясните выпадение осадка сульфида марганца в одной из пробирок. Почему в другом случае осадок не выпал? Зная ПР_{MnS} и считая концентрацию Mn^{2+} равной 0,25 моль/л, найдите концентрацию S^{2-} , необходимую для осаждения сульфида марганца.

Опыт 2. Полнота осаждения иона

В коническую пробирку внесите 4 капли раствора нитрата свинца 0,25 М и добавьте к нему 6 капель раствора хлорида натрия 0,5 М. Отфильтруйте осадок. Отберите пипеткой жидкую фазу и перенесите её в две пробирки по 2—3 капли в каждую. В одну из пробирок добавьте 2—3 капли раствора хлорида натрия 0,5 М, а в другую — иодида калия 0,5 М. Опишите свои наблюдения. На основании опыта сделайте вывод о сравнительной величине произведений растворимости хлорида и иодида свинца. Приведите табличные данные и проверьте по ним свое заключение.

Опыт 3. Зависимость последовательности выпадения осадков малорастворимых веществ от величины их произведения растворимости

В одной пробирке получите осадок сульфата свинца PbSO_4 : взяв 2–3 капли раствора сульфата натрия, добавьте к ним столько же раствора нитрата свинца (II). В другой пробирке получите осадок хромата свинца PbCrO_4 из хромата калия и нитрата свинца. Заметьте цвет выпавших осадков. В третью пробирку внесите по 3 капли тех же растворов сульфата натрия и хромата калия, перемешайте раствор и добавьте 2 капли нитрата свинца. Определите по цвету, какое вещество выпало в осадок в первую очередь: PbSO_4 или PbCrO_4 . Найдите величину произведения растворимости каждой из этих солей и объясните последовательность выпадения исследуемых вами солей свинца.

Опыт 4. Растворение осадков малорастворимых электролитов при химических взаимодействиях

В двух пробирках получите гидроксид магния, внося в каждую по две капли растворов соли магния и едкого натра. Добавьте в первую пробирку 2 М раствор соляной кислоты, по каплям, перемешивая содержимое пробирки встряхиванием, отсчитывая число капель, необходимых для полного растворения осадка. Во вторую пробирку добавьте 2 М раствор хлорида аммония, также встряхивая пробирку и отсчитывая капли, до полного растворения осадка. Результаты отсчетов запишите в журнал.

 В чем заключается условие растворения осадков по правилу произведения растворимости? Пользуясь этим правилом, объясните растворение гидроксида магния в соляной кислоте и хлориде аммония. В каком случае растворение происходит легче? Почему?

Опыт 5. Влияние величины произведения растворимости электролита на его способность к химическому взаимодействию

В одну пробирку внесите две капли раствора сульфата железа (II), в другую — две капли раствора сульфата меди. В каждую

пробирку добавьте по две капли раствора сульфида аммония. Наблюдайте выпадение осадков.

Напишите уравнения реакций получения сульфидов железа и меди. К осадкам сульфидов добавьте по 5–7 капель 2 М раствора соляной кислоты. Какой из сульфидов растворяется? Объясните, применив правило произведения растворимости, почему один из полученных сульфидов переходит в раствор при взаимодействии с соляной кислотой; напишите ионное уравнение реакции. Почему второй сульфид с соляной кислотой не взаимодействует?

Опыт 6. Получение одних малорастворимых соединений из других

Внесите в пробирку две капли раствора нитрата свинца и три капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Осадок какого вещества образовался? Напишите ионное уравнение реакции.

Дайте осадку отстояться или отцентрифугируйте его. Отберите пипеткой жидкую фазу. К осадку добавьте 3–4 капли сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и перемешайте стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось?

Выпишите из справочника величины произведений растворимости полученных малорастворимых солей и объясните переход одного осадка в другой.

Опыт 7. Образование одним и тем же ионом нескольких малорастворимых соединений

Налейте в три пробирки по 2–3 капли раствора ацетата или нитрата свинца, после чего добавьте в одну из них 3–4 капли раствора иодида калия, в другую – столько же хромата калия, а в третью – сероводородной воды. Отметьте цвет образовавшихся малорастворимых соединений.

Напишите молекулярно-ионные уравнения реакций. Исходя из значения ПР малорастворимых соединений, вычислите в каждом отдельном случае концентрацию ионов свинца (II), соответствующую состоянию равновесия с твердой фазой. Полученные данные внесите в приведенную далее таблицу.

Малорастворимое соединение	ПР	$[\text{Pb}^{2+}]$, моль/л
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	
PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	

? В каком случае в растворе остается наименьшая концентрация ионов Pb^{2+} ? Как доказать, что в системах $\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$ и $\text{PbCrO}_4 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$ концентрация ионов свинца (II) более чем достаточна для образования PbS и, следовательно, для практически полного сдвига вправо приведенных равновесий? *Проведите соответствующие опыты.*

Опыт 8. Смещение равновесия в направлении образования менее растворимых соединений

Налейте в пробирку 2–3 капли раствора хромата калия и добавьте 1–2 капли раствора нитрата серебра. Отметьте цвет образовавшегося малорастворимого хромата серебра, после чего добавьте к содержимому пробирки 2–3 капли раствора хлорида натрия. **Как изменился цвет осадка и раствора после добавления хлорида натрия?** Дополнительно добавьте к содержимому пробирки 3–4 капли сероводородной воды и вновь отметьте изменение цвета осадка. Составьте молекулярно-ионные уравнения реакций.

Исходя из значения произведений растворимости хромата серебра, хлорида серебра и сульфида серебра, вычислите в каждом отдельном случае концентрацию ионов серебра, соответствующую состоянию равновесия между осадком и его насыщенным раствором. Обоснуйте последовательные переходы малорастворимого соединения в менее растворимое. Результаты расчетов оформите в виде следующей таблицы:

Малорастворимое соединение	ПР	$[\text{Ag}^+]$, моль/л
Ag_2CrO_4	$1,0 \cdot 10^{-12}$	
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА

(Рекомендуемая форма организации: деловая игра – имитация научного исследования в команде.)

На примерах соединений Cu^{2+} исследуйте количественно явления осаждения и растворения малорастворимых солей и гидроксидов.

Этапы организации исследования:

- выбор «научного» руководителя;
- распределение «ролей» между участниками микрогрупп;
- работа с источниками информации, разработка теоретической базы исследования;
- планирование и проведение эксперимента;
- коллективное обсуждение результатов, их научное обоснование, формулирование выводов;
- оформление отчета о проведенном исследовании;
- конференция: выступления представителей микрогрупп, презентация и защита отчета.

Рекомендации к проведению исследования:

1. К 0,5 М раствору сульфата меди объёмом примерно 1 мл добавьте по каплям 5 М раствор аммиака, непрерывно встряхивая при этом содержимое пробирки. После прибавления каждой порции раствора запишите результаты последовательно наблюдаемых явлений.

2. Проведите аналогичный эксперимент, используя для осаждения 1 М раствор гидроксида натрия.

3. Смешайте 1 мл 0,5 М раствора CuSO_4 и 1 мл 1 М раствора NaOH , слейте осторожно жидкость, которая находится над осадком, и промойте осадок водой. Промытый осадок обработайте 3 мл 2 М раствора NH_4NO_3 , добавьте к нему по каплям 1 М раствор NaOH , а затем по каплям 2 М раствор H_2SO_4 . Опишите результаты своих наблюдений.

4. На 0,5 М раствор CuSO_4 объёмом примерно 1 мл подействуйте 1 мл 0,5 М раствора Na_2S , осторожно слейте с осадка жид-

кость, промойте осадок водой и проверьте, растворяется ли он в растворе аммиака.

5. Повторите эксперимент, описанный в пункте 4, осаждая осадок 0,5 М раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. Дополнительно исследуйте, растворяется ли осажденный этим реактивом осадок в 2 М растворе H_2SO_4 :

– напишите уравнения всех состояний равновесия, наблюдаемых в исследуемых системах и выражения констант этих равновесий;

– качественно опишите механизм явлений, наблюдаемых в опытах 1–3;

– выпишите из справочных таблиц значения констант наблюдаемых равновесий;

– чтобы произвести полуколичественные рассуждения, постройте следующие графики:

1) на оси у отложите величины $\lg[Cu^{2+}]$, а на оси х – величины $\lg[NH_3]$ для раствора, в котором концентрация комплекса равняется 1,0 моль/л и 0,1 моль/л;

2) на оси у отложите величины $\lg[Cu^{2+}]$, а на оси х – величины рН раствора, насыщенного относительно $Cu(OH)_2$;

3) на оси у отложите величины $\lg[NH_3]$, а на оси х – величины рН раствора, в котором концентрация иона NH_4^+ равняется 1,0 моль/л и 0,1 моль/л.

Проанализировав полученные графики, ответьте на вопросы:

1. Мы постепенно подщелачиваем раствор $CuSO_4$. При каких значениях рН начнется осаждение $Cu(OH)_2$ из 0,1 М и 1,0 М растворов сульфата меди?

2. Какова будет концентрация NH_3 в 1,0 М растворе NH_4NO_3 , если рН этого раствора определяется буферной смесью и равно 7?

3. В третьем опыте вы действовали на влажный осадок гидроксида меди 2 М раствором нитрата аммония. Предположите, что ориентировочная концентрация иона NH_4^+ равнялась 1 моль/л. Учтите, что сильная синяя окраска во время подщелачивания образца, которая была сигналом растворения $Cu(OH)_2$,

появлялась тогда, когда концентрация комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ становилась равной 1 моль/л.

На основании графиков оцените, при какой величине pH наступило растворение осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Докажите правильность своей оценки.

4. Выясните, по возможности количественно, почему CuS не растворяется в водном растворе аммиака.

5. Если вы хорошо поняли процессы осаждения и растворения осадков, объясните следующий мнимый парадокс:

Произведения растворимости при 20°C равняются $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$, $\text{PP}(\text{MnS}) = 1,4 \cdot 10^{-15}$.

MnS растворим меньше, чем AgCl , однако MnS легко растворяется в азотной кислоте, а AgCl в ней совсем нерастворим. Объясните причины этого явления.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Укажите, осадок какого вещества появится вначале при добавлении (по каплям) раствора первого вещества к раствору смеси второго и третьего вещества каждого набора:

а) K_2S , $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$; б) NaOH , $[\text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_2]$.

2. Смешали равные объёмы 0,1 М растворов следующих веществ:

а) AlCl_3 и Na_3PO_4 ; б) CdCl_2 и Na_2S ;

в) NaCl и AgNO_3 ; г) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CrO_4 .

Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат перевели выпариванием в сухой остаток. Укажите химический состав осадка и сухого остатка.

3. Опишите операции, которые необходимо провести для расчета ПР по известной растворимости. Вычислите ПР ортофосфата серебра, если его растворимость равна $6,4 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г раствора.

4. Вычислите (не учитывая гидролиза) растворимость в молях на литр и в граммах на литр и молярные концентрации ионов в насыщенном растворе $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

5. Во сколько раз уменьшится растворимость SrSO_4 после добавления к 1 л насыщенного раствора 0,01 моля K_2SO_4 . Расчет

провести без учета ионной силы раствора и с учетом ионной силы. Коэффициенты активности ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} в 0,01 М растворе K_2SO_4 ($I = 0,03$) составляют 0,55. Объясните результаты расчетов.

6. Как изменится растворимость сульфата бария после добавления к 1 л его насыщенного раствора 0,2 моль KNO_3 ? Коэффициенты активности ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} составляют 0,41.

7. В аналитических процедурах для полноты осаждения осадка всегда добавляют избыток осадителя. Найдите массы осадков хлорида свинца, полученные при 25 °С осаждением из 50 мл 0,10 М раствора нитрата свинца в результате добавления к нему: а) 50 мл 0,20 М раствора соляной кислоты; б) 50 мл её 2,00 М раствора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы. Определение водородного показателя среды. Изучение свойств водных растворов солей, связанных с реакцией гидролиза.

ЗАДАЧИ

1. Освоение определения водородного показателя среды методами визуального колориметрирования и рН-метрии.

2. Овладение способами расчета рН растворов сильных и слабых кислот, оснований, гидролизующихся солей и буферных систем.

3. Изучение влияния природы солей, температуры, концентрации на степень их гидролиза.

4. Прогнозирование и объяснение протолитических равновесий при гидролизе солей.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Диссоциация воды. Водородный показатель. Расчет рН растворов кислот и оснований. Гидролиз солей, расчет рН растворов гидролизующихся солей, условия протекания «необратимого гидролиза». Буферные растворы, расчет рН, буферная ёмкость.

Применение протолитической теории Бренстеда–Лоури к реакциям гидролиза, протекающим в водных растворах; сопряженные пары кислот и оснований.

Дайте определения следующих понятий: самоионизация воды, константа диссоциации воды, ионное произведение воды, водородный показатель рН, гидроксидный показатель рОН, кислота и основание, реакция нейтрализации, реакция гидролиза, степень гидролиза, константа гидролиза, буферные свойства, буферные растворы, буферная ёмкость.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

1. Вычисление водородного показателя раствора сильного и слабого электролита.
2. Вычисление концентрации ионов OH^- по величине водородного показателя раствора.
3. Вычисление рН сильного электролита с учетом его коэффициента активности.
4. Вычисление константы гидролиза соли; степени гидролиза соли.
5. Вычисление рН буферного раствора.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подберите из сборника задач или составьте самостоятельно систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.
2. Решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называется ионным произведением воды? Какая связь существует между константой диссоциации и ионным произведением воды? В каком соотношении находятся концентрации водородных и гидроксид ионов в чистой воде?
2. Проанализируйте, как влияют на процесс диссоциации воды



следующие факторы: повышение температуры; введение в воду ионов водорода, ионов гидроксида; увеличение количества воды.

3. Докажите, исходя из ионного произведения воды, справедливость соотношения $pH + pOH = 14$.

4. Студент рассчитал значение pH $4,3 \cdot 10^{-9}$ М водного раствора гидроксида бария при $25^\circ C$ и получил неожиданный ответ 5,93. Однако раствор гидроксида не может быть кислым! Проанализируйте расчет и укажите ошибку.

5. Определили, что при $25^\circ C$ циановодородная кислота имеет $pH < 7$. Если в эту кислоту добавлять небольшими порциями цианид калия, то среда становится сначала менее кислотной, затем нейтральной и при избытке соли щелочной. Приведите все возможные доводы для объяснения полученных результатов опыта.

6. Приведите примеры гидролиза солей по катиону и аниону; как по катиону, так и по аниону; солей, гидролизующихся полностью.

7. Рассмотрите механизм гидролиза, учитывая, что в водном растворе содержатся гидратированные ионы. За счет образования и разрыва каких связей идет процесс гидролиза?

8. Используя значения теплот гидратации катионов Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , охарактеризуйте способность ионов к донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами воды в зависимости от заряда и размера катиона.

9. Как зависит гидролизуемость соли от радиуса, заряда, поляризующего действия и поляризуемости катиона и аниона?

10. Известно, что энергия водородной связи между анионом EO_4^{n-} и молекулами воды в ряду $ClO_4^- - SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - SiO_4^{4-}$ возрастает от 7,1 до 35,6 кДж/моль:

а) напишите выражение константы гидролиза по аниону PO_4^{3-} ;

б) какая зависимость существует между зарядом и размером аниона и его склонностью к гидролизу?

в) какая существует взаимосвязь между склонностью аниона к гидролизу и способностью образованной им кислоты к кислотной ионизации (сила кислоты)?

г) как изменяется склонность к гидролизу в ряду ClO_4^- - SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - SiO_4^{4-} ?

11. Сформулируйте общее правило, позволяющее оценить, водные растворы каких солей имеют нейтральную, кислую или щелочную среду.

12. Чем объяснить (провести расчет), что в водном растворе среднего ортофосфата натрия среда щелочная; гидрофосфата – слабощелочная; дигидрофосфата – слабокислая?

13. Смешивают раствор сульфида калия с растворами квасцов: а) алюмокалиевых, б) хромокалиевых. После длительного кипячения среда становится почти нейтральной. Объясните результаты опыта.

14. К водному раствору Na_3PO_4 (конц.) добавляют алюминий и смесь нагревают. Наблюдают выделение газа. Составьте уравнения протекающих реакций и поясните, почему для опыта берут концентрированный раствор и реакцию проводят при нагревании.

 **Общие указания.** Уравнения всех реакций следует писать в ионной и молекулярной формах, в случае многоступенчатого равновесия уравнения ступеней, по которым реакция практически не идет, не приводить.

Опыт 1. Измерение водородного показателя среды раствора методом визуального колориметрирования (выполняется группой студентов)

Колориметрический метод измерения рН основан на способности некоторых органических соединений изменять свою окраску в зависимости от активности иона водорода в растворе электролита. Эти соединения называют кислотно-основными индикаторами. Ниже приведены названия некоторых индикаторов и указаны области перехода их окраски.

При значениях рН, лежащих внутри области перехода, окраска индикатора получается смешанная, приближаясь по оттенку либо к цвету индикатора в сильнокислой среде, либо к его цвету в сильнощелочной среде в зависимости от рН раствора. Каждый из перечисленных индикаторов может служить для пригото-

ния эталонных растворов цветовой шкалы в областях их перехода. Так, например, эталонные растворы для цветовой шкалы с индикатором фенолфталеином могут быть такими: 1) рН 8,0; 2) рН 8,5; 3) рН 9,0; 4) рН 9,5; 5) рН 10,0. Анализируемую пробу с добавлением того же количества индикатора, что и при изготовлении шкалы, сравнивают с эталонами и визуально устанавливают значение рН с точностью до 0,5 единиц рН.

Название индикатора	Область перехода индикатора в единицах рН
Метиловый желтый	2,9–4,0
Метиловый оранжевый	3,1–4,4
Метиловый красный	4,4–6,2
Лакмус	5,0–8,0
Фенолфталеин	8,2–10,0
Ализариновый желтый	10,0–12,0

1. Приготовьте эталонные растворы для цветовой шкалы с индикатором фенолфталеином.

2. Из 0,1 М раствора NaOH приготовьте в мерной колбе 100 мл (или 50 мл) раствор меньшей концентрации (по заданию преподавателя).

3. Вычислите рН приготовленного раствора NaOH.

4. Определите рН приготовленного раствора, пользуясь шкалой эталонов.

5. Сравните опытное значение рН с расчетным значением.

Опыт 2. Определение рН раствора при помощи универсального индикатора

Смесь индикаторов с различными областями перехода может служить для приготовления цветовой шкалы, которая используется при определении водородного показателя среды и называется универсальным индикатором. Бумага, пропитанная универсальным индикатором, называется универсальной индикаторной бумагой.

Для определения рН раствора стеклянной палочкой перенесите 2–3 капли этого раствора на индикаторную бумагу. Сравните окраску сырого пятна, полученного на бумаге с цветной шка-

лой. Сделайте вывод о величине рН данного раствора и укажите реакцию среды.

Пользуясь универсальным индикатором, определите значение рН воды и 0,1 М ($1/z \text{ H}_x\text{A n}_y$) растворов хлористоводородной, уксусной и фосфорной кислот, а также оснований: едкого натра, аммиака.

 *Различаются ли величины рН растворов кислот одинаковой концентрации? Какая имеется связь между концентрацией водородных ионов и рН растворов?*

 Испытайте, будут ли изменяться величины рН растворов фосфорной и уксусной кислот и аммиака при внесении сухих солей фосфата натрия, ацетата натрия и хлорида аммония в соответствующие растворы. *Объясните наблюдаемое явление.*

Опыт 3. Измерение водородного показателя среды раствора электрохимическим методом (выполняется группами студентов)

Электрохимический метод определения водородного показателя среды более точен, он основан на измерении разности потенциалов двух электродов, помещенных в анализируемый раствор. Один из этих электродов – электрод сравнения – в процессе измерения имеет постоянный потенциал, а потенциал второго электрода (обычно стеклянного) зависит от величины a_{H^+} в анализируемом растворе. Потенциал стеклянного электрода относительно электрода сравнения измеряется рН-метром, показывающая шкала которого градуирована в единицах рН и позволяет производить непосредственный отсчет измеряемой величины. Электрохимический метод определения водородного показателя называют методом рН-метрии. Описание и правила работы на рН-метре даны в инструкции к прибору.

Из 0,1 М раствора HCl приготовьте в мерной колбе 100 мл (или 50 мл) раствора меньшей концентрации (задание получите у преподавателя). Измерьте рН раствора с помощью рН-метра. Сравните измеренное значение рН с заданным значением. Какова точность измерения рН данным методом?

Опыт 4. Реакция среды в растворах различных солей

В 5 пробирок до 1/8 их объема налейте нейтральный раствор лакмуса. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а в остальные добавьте по одному микрошпателью кристаллов ацетата натрия, хлорида алюминия; карбоната натрия; сульфита натрия.

? На присутствие каких ионов в растворе указывает найденное значение pH ? В результате какого процесса эти ионы появились?

По отсутствию запаха сернистого газа убедитесь в том, что сульфит натрия подвергается неполному гидролизу.

? Какая соль является продуктом гидролиза по первой ступени? При гидролизе каких солей получаются кислые соли?

Напишите уравнения реакций гидролиза солей. Исходя из концентрации растворов и значений констант гидролиза (K_1) вычислите pH растворов и сравните с опытными данными. Заполните следующую таблицу:

Формула соли	Расчетные формулы	pH	
		вычисленный	по данным опыта

Опыт 5. Полный («необратимый») гидролиз солей

В две пробирки внесите по 3–6 капель раствора хлорида алюминия. В одну пробирку добавьте такой же объем раствора сульфида натрия, в другую – раствора карбоната натрия. Отметьте выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков диоксида углерода во второй. В обоих случаях в осадок выпадает гидроксид алюминия. *Напишите уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия.*

? Почему не получились сульфид и карбонат алюминия? Почему при взаимодействии растворов этих солей гидролиз их протекает практически необратимо? Каков механизм взаимного усиления гидролиза?

Опыт 6. Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза

В две пробирки до $\frac{2}{3}$ их объема влейте дистиллированной воды. В одну пробирку внесите один микрошпатель кристаллов сульфита натрия, в другую – столько же кристаллов карбоната натрия. В каждую пробирку добавьте по одной капле фенолфталеина.

Напишите ионные уравнения гидролиза сульфита натрия и карбоната натрия (по первой ступени).

 В растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна? В каком растворе концентрация ионов OH^- более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему?

Степень гидролиза какой соли при одинаковых концентрациях и температуре должна быть больше: AlCl_3 или MgCl_2 ? В растворе какой соли концентрация ионов H^+ выше? Проверьте свой ответ опытом, определив ориентировочно при помощи индикаторной бумаги pH растворов этих солей.

 Сделайте общий вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза, выведите соотношение, связывающее степень гидролиза с константой диссоциации слабого электролита, образующего соль.

Опыт 7. Влияние температуры на степень гидролиза соли

Налейте в пробирку $\frac{1}{8}$ ее объема дистиллированной воды и внесите в нее 2–3 микрошпателя ацетата натрия. Напишите ионное уравнение гидролиза этой соли. *Какое значение должен иметь pH раствора ацетата натрия: меньше 7 или больше?*

Добавьте в пробирку с раствором соли одну каплю фенолфталеина. Опустите пробирку в водяную баню, нагретую до кипения.

 Какой вывод об изменении концентрации ионов OH^- в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина при нагревании? В каком направлении смещается равнове-

сие гидролиза? Охладите пробирку в холодной воде. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза?



Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Укажите причины этого влияния.

Опыт 8. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли

В пробирку внесите 2–3 капли раствора хлорида сурьмы (III) и постепенно по каплям прибавляйте воду до выпадения белого осадка хлорида оксосурьмы SbOCl . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза из $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ (вследствие отщепления воды).

Напишите ионные уравнения первой и второй ступеней гидролиза хлорида сурьмы (II). Напишите формулу для вычисления константы гидролиза хлорида сурьмы (III) для первой ступени. Покажите при помощи этой константы, как влияет разбавление на степень гидролиза этой соли. *Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза хлорида сурьмы?*



Проверьте свое заключение опытом. Сделайте общий вывод о влиянии разведения на степень гидролиза солей.

Опыт 9. Влияние изменения концентрации водородных ионов на гидролиз соли

Внесите в пробирку 8–10 капель дистиллированной воды и один микрошпатель кристаллов хлорида олова (II). Раствор перемешайте стеклянной палочкой. Образующийся белый осадок представляет собой основную соль олова SnOHCl . *В результате какого процесса получилась эта соль?* Напишите ионное уравнение соответствующей реакции. *Концентрацию каких ионов в растворе следует увеличить, чтобы подавить гидролиз?* Добавьте эти ионы. *Растворился ли осадок?*

Опыт 10. Получение ацетатного и аммонийного буферных растворов и испытание их буферного действия

Налейте в одну пробирку 10 капель 0,1 н. раствора ацетата натрия и такой же объем 0,1 н. раствора уксусной кислоты, а в другую, которая будет служить для сравнения, около 20 капель воды. Добавьте в обе пробирки по 1 капле фенолфталеина, а затем по 1 капле разбавленного, приблизительно 0,1 н. раствора щелочи. *Как меняется окраска индикатора в пробирке с водой и в буферном растворе?* Добавьте в обе пробирки еще по 1–3 капли раствора щелочи и вновь отметьте изменение окраски.

Налейте в чистую пробирку такой же объем буферной смеси и добавьте в нее и в контрольную пробирку с водой по 1 капле индикатора метилового оранжевого, а затем по 1 капле 0,1 н. раствора соляной кислоты. Добавьте в обе пробирки еще по 1–3 капли соляной кислоты. *Что наблюдается?*

Приготовьте аммонийный буфер из 10 капель 0,1 н. раствора хлорида аммония и такого же объема 0,1 н. раствора аммиака и испытайте его отношение к 0,1 н. раствору щелочи в присутствии фенолфталеина и к 0,1 н. раствору соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. В обоих случаях добавьте такое же число капель раствора щелочи или кислоты в контрольные пробирки с водой и теми же индикаторами. *Что наблюдается?*



Напишите уравнения реакций, лежащих в основе регулирующего действия ацетатного и аммонийного буферных растворов.

Опыт 11. Влияние разбавления на pH буферных растворов

В мерную колбу вместимостью 100 мл внесите 1 мл ацетатной буферной смеси (pH измерьте заранее). Разбавьте ее водой приблизительно в 50 раз. Для этого добавьте дистиллированную воду на глаз до половины колбы, перемешайте раствор встряхиванием и определите в нем pH с помощью универсального индикатора. После этого добавьте дистиллированную воду до метки, т. е. разбавьте буферный раствор в 100 раз, закройте колбу пробкой, перемешайте раствор и вновь определите pH. *Наблюдается ли изменение pH буферного раствора при разбавлении в 50 и 100*

раз? Прodelайте аналогичный опыт с аммонийным буферным раствором.



Объясните причину буферного действия этих растворов.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ

1. Определение константы и степени гидролиза солей измерением pH раствора.
2. Изучение влияния концентрации негидролизующегося электролита на гидролиз солей.
3. Изучение влияния температуры на процесс гидролиза и определение его термодинамических характеристик.
4. Изучение гидролиза хлорида цинка.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Вычислите pH 0,0184 М растворов HCl и KOH. Опишите порядок операций вычисления pH при помощи таблицы логарифмов, карманного электронного калькулятора, калькулятора с вводимой программой действий.
2. Рассчитайте pH раствора, полученного добавлением к 50 мл 0,1 М раствора HCl раствора KOH той же концентрации в объёме (в мл): 40; 49; 49,9; 50; 50,1; 51; 60.
3. Какой объём концентрированной хлороводородной кислоты [12 М, 37,23 % (масс.) плотность 1,19 г/мл] следует растворить в воде для получения 1 л раствора с pH = 2?
4. Температура замерзания 0,105 М раствора серной кислоты равна – 0,419° С. Какова основность серной кислоты? Оцените pH этого раствора.
5. Выведите формулы для расчета концентраций ионов водорода и pH в растворах слабых кислот и слабых оснований. Укажите, какие приближения вы сделали при выводе этих формул. Каковы границы применимости полученных соотношений?
6. Вычислите pH 0,01 М раствора слабой одноосновной кислоты (слабого однокислотного основания), имеющего константу диссоциации $1 \cdot 10^{-6}$.

7. Вычислите константу диссоциации слабой одноосновной кислоты, если раствор, содержащий в 1 л 0,01 моль кислоты и 0,01 моль её соли, имеет $pH = 6$.

8. К 10 мл 0,05 М раствора NH_4OH прибавили 5 мл 0,05 М раствора HCl . Вычислите pH этого раствора ($K_{(NH_4OH)} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

9. Сколько миллилитров воды надо добавить к 0,2 л 5 % раствора муравьиной кислоты (плотность раствора 1,012 г/мл; $K_a(\text{нсоон}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$), чтобы pH полученного раствора стал равен 2,5? При какой температуре замерзнет этот раствор?

10. Каково значение pH насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ (ПР $5,5 \cdot 10^{-6}$)? Сколько миллилитров воды потребуется для растворения 1 г $Ca(OH)_2$? Каково будет давление пара воды над этим раствором при температуре $100^\circ C$?

11. Растворы хлорида аммония концентрации с имеют следующие значения pH :

с, моль/л	0,005	0,007	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014
pH	5,77	5,70	5,67	5,64	5,62	5,60	5,58	5,57	5,55

Рассчитайте константу гидролиза хлорида аммония и константу диссоциации гидроксида аммония.

Рассчитайте ΔG° процессов гидролиза и диссоциации основания. Каковы знаки процессов? Самопроизвольны ли эти реакции?

12. Определите значение pH 0,69 % раствора $NaNO_2$ (плотность раствора 1 г/мл). Рассчитайте, как изменится значение pH , если к 100 мл этого раствора добавить 100 мл 0,1 М раствора HNO_2 . Уравнение гидролиза напишите в полной ионной и сокращенной ионной формах; укажите сопряженные пары кислот и оснований. Охарактеризуйте понятие «буферные растворы». С какой целью их используют?

13. Приготовлены растворы уксусной кислоты и ацетата натрия (моль/л):

с (CH_3COOH)	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010
с ($NaCH_3COO$)	0,009	0,008	0,007	0,006	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	0,007

- а) рассчитайте рН растворов ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$);
- б) к 100 мл раствора прилили 1 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Как изменился рН раствора?
- в) к 100 мл раствора прилили 1 мл 0,1 М раствора HCl. Каким стал рН раствора?
- г) раствор разбавили в 10, 100, 1000 и т.д. раз. Каков рН полученных растворов?
- Сделайте выводы о свойствах буферных растворов на основании результатов расчетов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Цель работы. Изучить закономерности окислительно-восстановительных и электрохимических процессов и их роль в неорганической химии.

ЗАДАЧИ

1. Ознакомление с методами изучения и расчета окислительно-восстановительных процессов.
2. Освоение методов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах.
3. Проведение опытов, раскрывающих окислительные и восстановительные свойства отдельных веществ.
4. Изучение влияния среды на протекание окислительно-восстановительных реакций.
5. Прогнозирование и объяснение направления протекания окислительно-восстановительных процессов.
6. Освоение приёмов применения окислительно-восстановительных процессов: изготовление простого гальванического элемента и измерение его ЭДС; электролитическое получение неорганических веществ; очистка металлов, защита металлов от коррозии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Окислительно-восстановительные процессы как реакции переноса электрона. Окислители и восстановители. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах методом ионно-молекулярных полуреакций.

Количественные характеристики окислительно-восстановительных переходов. Электродные потенциалы металлов. Гальванический элемент. Водородный электрод и водородный нуль отсчета потенциалов. Стандартные условия и стандартный потенциал полуреакции. Таблицы стандартных восстановительных потенциалов. Использование табличных данных для оценки возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в стандартных условиях. Уравнения Нернста для потенциала электрода и для редокс-реакции.

Влияние pH на величину потенциалов водородного, кислородного и других электродов. Участие воды в реакциях в качестве окислителя и восстановителя, зависимость от pH. Схемы Латимера.

Электролиз растворов и расплавов, процессы, протекающие на катоде и аноде, учет влияния плотности тока на электродный потенциал. Коррозия металлов, механизм электрохимической коррозии, способы защиты от коррозии.

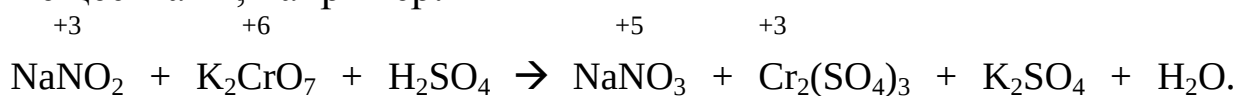
ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Окислительно-восстановительными называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов. Окислением называется процесс повышения, а восстановлением – понижения степени окисления. Атом, молекула или ион, в котором степень окисления элемента повышается, называется восстановителем, а в котором понижается – окислителем. Согласно электронной теории (Писаржевский Л.В., 1914), изменение степеней окисления в окислительно-восстановительных реакциях обусловлено отдачей электронов восстановителем и присоединением их окислителем.

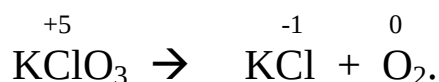
Окислителями являются простые вещества – неметаллы (галогены, кислород, сера и др.), а также кислоты и соли, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления (HNO_3 , HClO_3 , KNO_3 , KClO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Восстановителями являются металлы, некоторые неметаллы (водород, углерод, кремний) и соединения, в которых имеется атом в низшей степени окисления (H_2S , NH_3 , HCl , KBr , KI , FeSO_4 , SnCl_2 и др.).

Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от «партнера» и условий проведения реакции. О таких веществах говорят, что они обладают окислительно-восстановительной двойственностью; к ним относятся нитриты, сульфиты, MnO_2 и др. Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

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



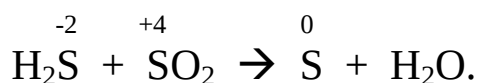
2. Внутримолекулярное окисление-восстановление. Это реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов разных элементов, входящих в состав одного и того же вещества, например:



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



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



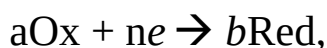
Окислительно-восстановительные реакции имеют ряд особенностей, важнейшие из которых могут быть сформулированы следующим образом.

В окислительно-восстановительных реакциях переносимой частицей является электрон, не способный существовать в водном растворе, поэтому количественные соотношения, описывающие окислительно-восстановительные равновесия, никогда не содержат «концентрацию» электрона.

В отличие от других переносимых частиц – протона и лигандов – электрон (электроны) переходит от восстановителя к окислителю не через раствор, а в результате непосредственного контакта частиц.

В случае окислительно-восстановительных равновесий в водных растворах сила окислителей и восстановителей количественно характеризуется стандартным электродным потенциалом окислительно-восстановительной пары относительно условно выбранной системы – нормального водородного электрода, а для условий, отличающихся от стандартных, – величиной электродного потенциала, рассчитанного с помощью уравнения Нернста.

Окислительно-восстановительной системе, записанной в общем виде



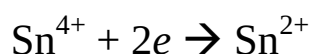
соответствует наиболее общая форма уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}.$$

Если заменить натуральный логарифм десятичным и подставить соответствующие значения постоянных величин в предлогарифмическом сомножителе, то для температуры 298 К уравнение имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}.$$

Например, для полуреакции

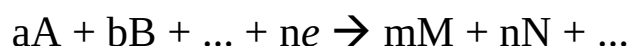


уравнение Нернста имеет вид

$$E = 0,14 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}.$$

В различных частных случаях, в зависимости от характера полуреакции, уравнение Нернста записывается по-разному:

1. Полуреакции



соответствует потенциал

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}{[M]^m \cdot [N]^n \cdot \dots}.$$

Например, для окислительно-восстановительной системы

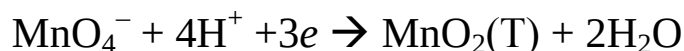


потенциал выражается уравнением

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}.$$

Обратите внимание на то, что в достаточно разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать величиной постоянной, поэтому она не фигурирует в знаменателе дроби, но в неявном виде входит в состав константы E^0 . Данная форма уравнения Нернста соответствует тому весьма распространенному и важному случаю, когда окислительно-восстановительное равновесие протекает **с участием среды**.

2. Если окислительно-восстановительная система включает **малорастворимое вещество**, то его концентрация, будучи также величиной постоянной, не включается в логарифмический член уравнения Нернста. Так, для полуреакции

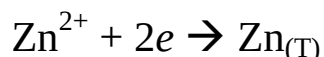


уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{3} \lg [MnO_4^-] \cdot [H^+]^4.$$

3. Для металлических электродов, т. е. для окислительно-восстановительных систем, представляющих собой металл, кон-

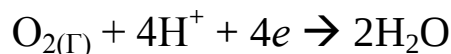
тактирующий с раствором, содержащим катионы этого же металла, например, для электрода



уравнение Нернста включает только концентрацию катионов металла в растворе, т. е.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Zn}^{2+}].$$

4. Если окислительно-восстановительная система включает малорастворимый в воде газ (H_2 , O_2 , N_2 и т.д.), то в уравнение Нернста входит не концентрация этого газа, а его парциальное давление. Например, для системы



уравнение Нернста должно быть записано следующим образом:

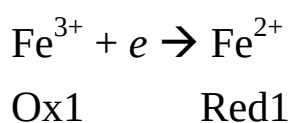
$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4.$$

Однако в обычных условиях парциальное давление газа равно атмосферному, раствор насыщен этим газом, следовательно, давление является величиной постоянной и входит в константу E^0 , поэтому для данного случая

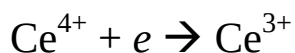
$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \lg [\text{H}^+]^4.$$

Прогноз направленности протекания окислительно-восстановительных реакций подчиняется единому правилу, действующему для всех донорно-акцепторных взаимодействий: реакция протекает преимущественно в том направлении, которое отвечает взаимодействию более сильного акцептора (окислителя) с более сильным донором (восстановителем).

Рассмотрим простой пример: будем постепенно приливать раствор, содержащий катионы церия (IV), к раствору, содержащему катионы железа (II). Данная реакция сводится к взаимодействию двух окислительно-восстановительных пар:



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В.}$$



$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,70 \text{ В.}$$

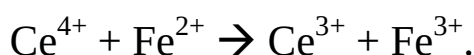


Для безошибочного определения преобладающего направления суммарной реакции целесообразно поступать следующим образом:

1. Исходя из стандартных электродных потенциалов, устанавливаем, что из двух окислителей (Fe^{3+} и Ce^{4+}) более сильным является катион Ce^{4+} , так как потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ больше, а более сильным восстановителем будет Fe^{2+} , так как потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ меньше. Соединяем их чертой – это исходные вещества суммарной окислительно-восстановительной реакции, поэтому записываем их слева:



2. Продукты реакции выявляются в соответствии с направлением стрелок, таким образом:



Совершенно очевидно, что данное равновесие будет смещено в сторону прямой реакции, однако принципиально важно знать, насколько полно данная реакция будет протекать слева направо. Об этом можно судить по величине константы равновесия рассматриваемой реакции:

$$K = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}.$$

Чем больше численное значение этой константы, тем полнее протекает данная реакция, тем в большей степени равновесие сдвинуто в правую сторону.

Для расчета K запишем уравнение Нернста для обеих полу-реакций:

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

$$E_2 = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}.$$

При постепенном приливании одного раствора к другому концентрации ионов Ce^{4+} и Fe^{2+} будут уменьшаться, так как это

исходные вещества, расходующиеся в ходе реакции. Напротив, $[Ce^{3+}]$ и $[Fe^{3+}]$ будут возрастать, так как это продукты реакции, накапливающиеся по мере ее протекания. В результате этого E_1 будет увеличиваться, а E_2 – уменьшаться. Равновесие наступит тогда, когда оба потенциала сравняются, т. е. когда электродвижущая сила процесса станет равной нулю:

$$E_1 = E_2$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}.$$

Подставляем значения стандартных потенциалов в уравнение, сокращаем. Получаем:

$$\frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = 0,93.$$

$$0,059 \lg K = 0,93.$$

$$K = 1015,55.$$

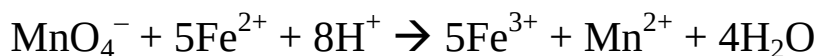
Большое численное значение константы равновесия свидетельствует о том, что данная реакция практически нацело протекает в прямом направлении – до полного исчезновения исходных веществ (конечно, если они были взяты в стехиометрических количествах). В этом случае говорят, что реакция протекает количественно.

Рассмотренный пример позволяет связать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции со стандартными электродными потенциалами полуреакций. Для описанного случая, когда от восстановителя (Fe^{2+}) к окислителю (Ce^{4+}) переносится всего один электрон, эта зависимость имеет следующий вид: $\lg K = \frac{E_{Ox}^0 - E_{Red}^0}{0,059}$, где E_{Ox}^0 и E_{Red}^0 – соответственно стандартные электродные потенциалы полуреакций, куда входит окислитель и восстановитель суммарной окислительно-восстановительной реакции.

Для более сложных реакций, в ходе которых от восстановителя к окислителю переносится n электронов, эта зависимость выражается следующим образом:

$$\lg K = \frac{n(E_{Ox}^0 - E_{Red}^0)}{0,059}.$$

Так, для суммарной окислительно-восстановительной реакции взаимодействия ионов железа (II) с перманганатом в кислой среде



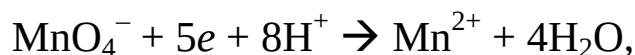
константу равновесия вычисляем по формуле

$$\lg K = \frac{5 \cdot (E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0)}{0,059} = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 61,7,$$

т. е. $K = 1061,7$.

Из рассмотренных примеров также вытекает весьма важный вывод: чем больше разность между стандартными электродными потенциалами окислителя и восстановителя данной окислительно-восстановительной реакции и чем больше при этом переносится электронов, тем полнее эта реакция протекает в заданном направлении.

Когда в растворе одновременно происходит как перенос протонов (протолитическое равновесие), так и перенос электронов (окисление-восстановление), эти два процесса взаимосвязаны и существенно влияют друг на друга. Наложение этих двух равновесий порождает два эффекта: первый – это влияние pH среды на протекание окислительно-восстановительных реакций, а второй – влияние окисления-восстановления на характер среды раствора. Первый аспект часто выражается в явном виде: это полуреакции с участием кислородсодержащих ионов, где количество атомов кислорода у сопряженных друг с другом окислителя и восстановителя неодинаково. Типичным примером может служить пара $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, которой в кислой среде соответствует уравнение полуреакции:

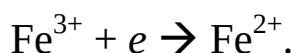


для которой уравнение Нернста под знаком логарифма содержит концентрацию ионов водорода в весьма высокой степени:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Совершенно очевидно, что увеличение кислотности раствора в данном случае сильно влияет на окислительные свойства перманганат-иона. Нетрудно догадаться, что влияние кислотности среды в подобного рода случаях тем значительнее, чем больше дисбаланс по кислороду у окислителя и восстановителя данной пары.

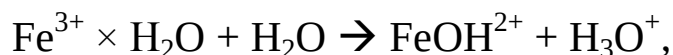
В других случаях в уравнении полуреакции не фигурируют ни протоны, ни гидроксоанионы. Это имеет место, например, для окислительно-восстановительных пар, состоящих из разнозарядных катионов одного и того же металла ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ и т.д.), или галоген-галоидных пар ($\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ и т.д.). Казалось бы, в этих случаях характер среды не влияет на свойства окислителя и восстановителя. Однако в результате взаимодействия подобного рода частиц с молекулами воды устанавливается протолитическое равновесие, чувствительное к изменению характера среды и влияющее на свойства окислителей и восстановителей. Рассмотрим окислительно-восстановительную пару:



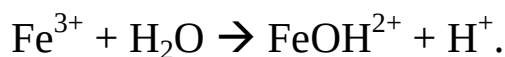
Уравнение Нернста в данном случае имеет вид

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Будучи довольно сильной кислотой ($pK_{\text{Fe}^{3+}} = 2,2$), гидратированный ион железа в значительной степени подвергается протолизу:



или, в упрощенной форме:



Напишем выражение константы кислотности для данной кислотно-основной пары:

$$K = \frac{[\text{FeOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]}, \text{ откуда } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeOH}^{2+}][\text{H}^+]}{K}.$$

При увеличении pH раствора, т. е. при уменьшении концентрации ионов водорода, равновесие смещается в сторону прямой реакции, что влечет за собой снижение концентрации ионов

Fe^{3+} в результате их превращения в гидроксокатионы $FeOH^{2+}$. Это в свою очередь влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала: дробь под знаком логарифма уменьшается и, следовательно, уменьшается потенциал рассматриваемой окислительно-восстановительной пары. Иными словами, окислительные свойства катиона Fe^{3+} с увеличением pH раствора ослабевают, а восстановительные свойства Fe^{2+} усиливаются. Найдем выражение потенциала, учитывающее взаимное влияние окислительно-восстановительного и протолитического равновесий:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{K_A[Fe^{3+}]} = \\ &= E^0 - 0,059 \cdot \lg K_A + 0,059 \cdot \lg \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} = \\ &= E^0 + 0,059 \cdot pK_A + 0,059 \cdot \lg \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} \end{aligned}$$

Следует заметить, что протолитизу подвергаются не только ионы Fe^{3+} , но и Fe^{2+} , однако константа кислотности последнего более чем на три порядка меньше константы кислотности Fe^{3+} , поэтому протолитизом катиона железа (II) можно пренебречь.

В общем случае, когда окислительно-восстановительная пара состоит из простых катионов одного и того же металла Me^{x+}/Me^{y+} ($x > y$) и учитывается только первая ступень протолитиза катиона-окислителя Me^{x+} , уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{x - y} \cdot pK_A + \frac{0,059}{x - y} \cdot \lg \frac{[MeOH^{(x-1)+}][H^+]}{[Me^{y+}]}$$

Из этого уравнения следует, что окислительные свойства катиона Me^{x+} тем меньше, чем больше его константа кислотности (или, что то же самое, чем меньше его pK_A). Но самый главный вывод из анализа поведения в водном растворе пары Me^{x+}/Me^{y+} заключается в том, что даже в случае простых гидратированных катионов окислительно-восстановительные свойства пары зависят от кислотности среды, хотя это и не следует из формальной записи соответствующей полуреакции



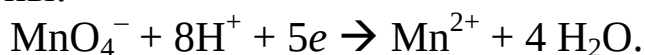
Поскольку простые катионы металлов в водном растворе ведут себя как слабые кислоты, для которых логарифм константы кислотности $\lg K$ представляет собой отрицательную величину, то второе слагаемое уравнения Нернста, являясь величиной постоянной для рассматриваемой пары Me^{x+}/Me^{y+} , есть поправка к стандартному окислительно-восстановительному потенциалу E^0 , учитывающая протолиз катиона-окислителя Me^{x+} . С учетом этого уравнение для подобных систем можно записать в виде

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{x-y} \cdot \lg \frac{[MeOH^{(x-1)+}][H^+]}{[Me^{y+}]},$$

где $E_1^0 = E^0 + \frac{0,059}{x-y} \cdot pK_A$. Для известных систем Me^{x+}/Me^{y+} разность $x - y$ чаще всего равна единице (Fe^{3+}/Fe^{2+} , Co^{3+}/Co^{2+} , Cr^{3+}/Cr^{2+} и т.д.), реже – двум (Mn^{4+}/Mn^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Pb^{3+}/Pb^{2+} и т.д.).

Во всех случаях $E^0 < E_1^0$, т. е. протолиз катиона Me^{x+} влечет за собой уменьшение величины табличного стандартного потенциала E^0 и снижение окислительных свойств катиона Me^{x+} .

Рассмотрим теперь классический пример окислительно-восстановительной полуреакции, где фигурируют кислородсодержащие анионы:



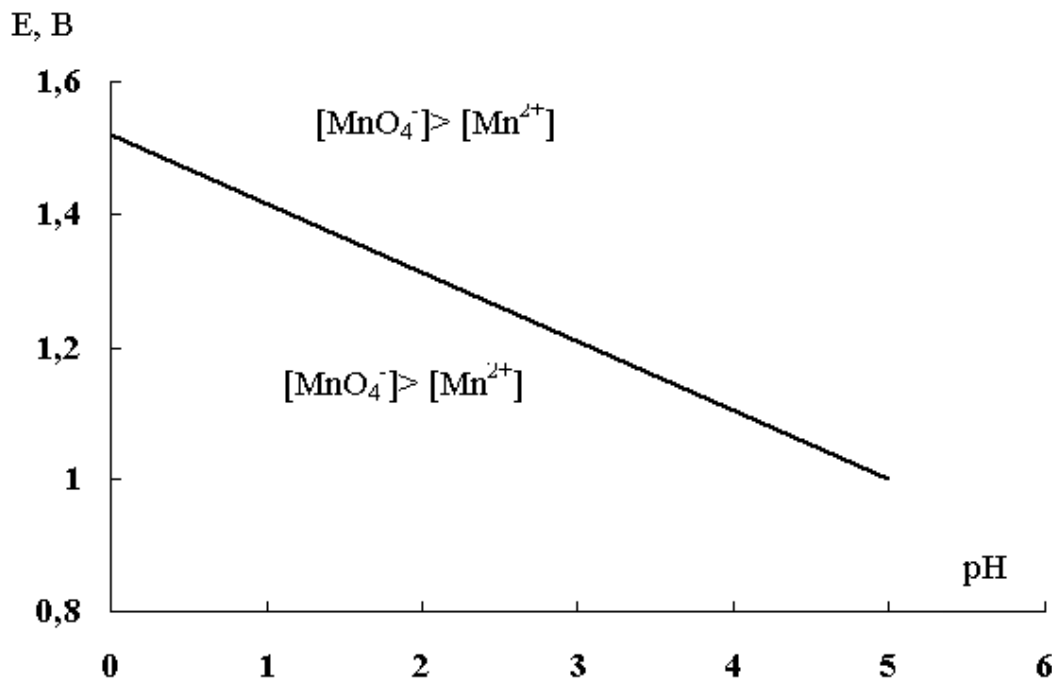
В случаях подобного рода влияние кислотности среды очевидно, так как концентрация водородных ионов входит в логарифмический член уравнения Нернста, которое для рассматриваемой полуреакции запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = \\ &= 1,51 - 0,096 \cdot pH + 0,012 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}. \end{aligned}$$

Данное выражение показывает, что с увеличением pH (уменьшением кислотности среды) окислительные свойства перманганат-иона снижаются. Другой важный вывод, вытекающий из рассмотрения данного примера, заключается в следующем: когда $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ дробь под логарифмом равна 1, следова-

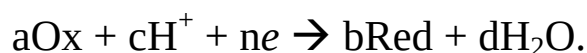
тельно, логарифмический член равен нулю. Тогда потенциал данной системы линейно зависит от рН среды:

$$E_1 = E^0 - 0,096\text{pH} = 1,51 - 0,096\text{pH}.$$



Прямая, выражающая эту зависимость, разграничивает две области: над прямой лежит область, где преобладает окислитель, а под прямой — область преобладания восстановителя.

Обобщая рассмотренный случай, запишем уравнение подобной полуреакции в общем виде



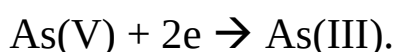
Уравнение Нернста для этой обобщенной полуреакции имеет вид

$$E = E^0 - 0,06 \frac{c}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}.$$

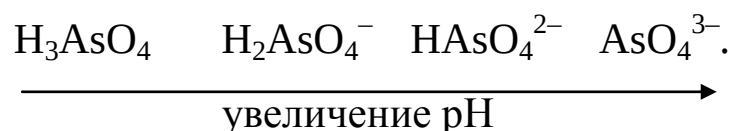
Графики зависимости $E = f(\text{pH})$ для уравнений полуреакций данного типа представляют собой прямые линии с тангенсом угла наклона $0,06(c/n)$. Эти прямые выражают равновесные состояния для рассматриваемой окислительно-восстановительной полуреакции при изменении pH раствора.

Диаграммы $E = f(\text{pH})$ имеют большое значение в химии водных растворов. Они наглядно показывают, какие химические

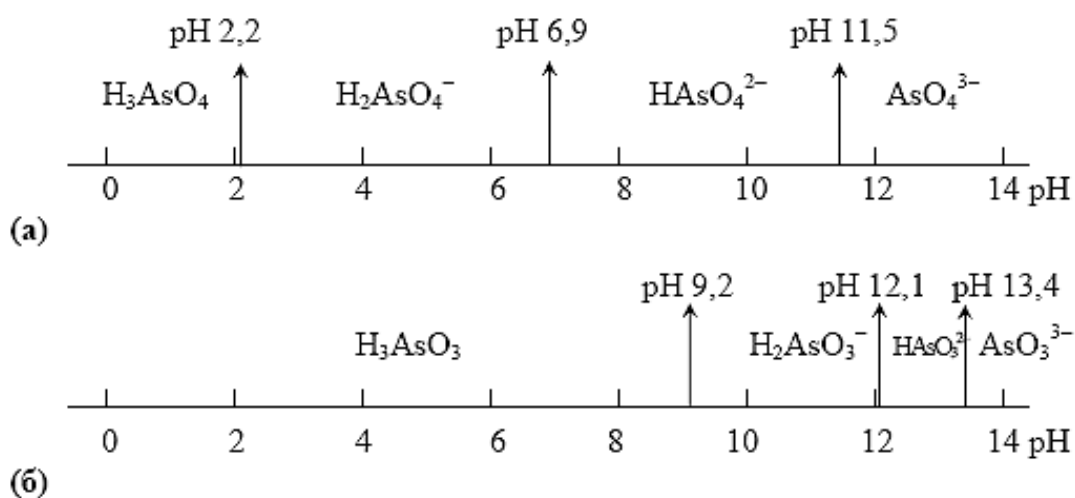
формы термодинамически устойчивы к окислению-восстановлению и кислотно-основным взаимодействиям в зависимости от pH раствора и окислительно-восстановительного потенциала. В некоторых случаях окислитель и (или) восстановитель рассматриваемой пары могут существовать в нескольких химических формах в зависимости от кислотности раствора. В этом случае важно знать, в каком состоянии существуют окисленная и восстановленная формы данной пары в разных интервалах pH. В качестве типичного примера рассмотрим систему



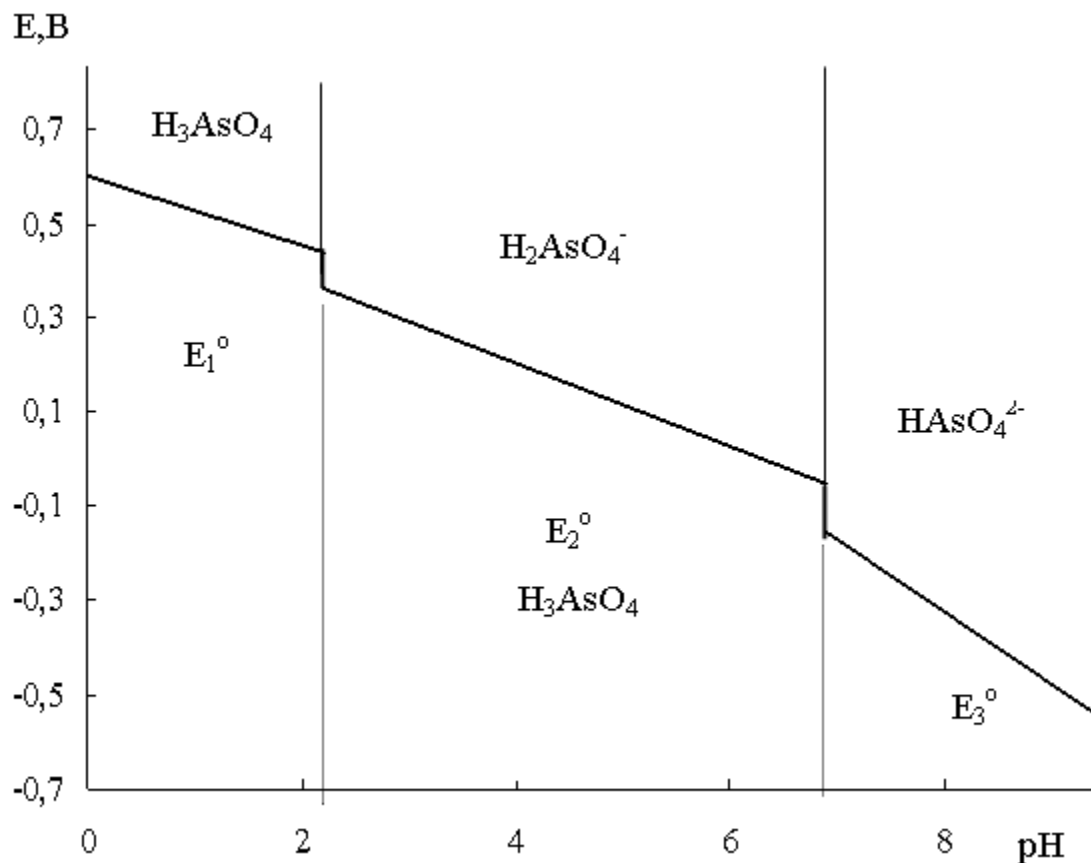
As(V) в зависимости от pH раствора может существовать в виде молекул ортомышьяковой кислоты H_3AsO_4 или в виде анионов этой кислоты: чем выше кислотность раствора (меньше его pH), тем больше сдвигается равновесие в сторону доминирования в растворе форм, более богатых водородом:



То же самое относится и к восстановленной форме рассматриваемой системы: As(III) может существовать в виде ортомышьяковистой кислоты H_3AsO_3 и ее анионов. Для наглядности различные формы существования As(V) (а) и As(III) (б) в зависимости от pH среды представлены на рисунке.



Расчет значения потенциалов для различных интервалов pH по уравнениям с соответствующими парами преобладающих форм дает следующую диаграмму, где проведены прямые, соответствующие потенциалам от E_1^0 до E_3^0 .



Формы существования окислителя и восстановителя системы As(V)/ As(III) в зависимости от pH среды и потенциала системы

Кривые $E - pH$ иногда могут быть использованы для прогноза направления окислительно-восстановительных реакций. Для этого на график наносятся кривые, отвечающие двум взаимодействующим полуреакциям. Окислитель той из них, которая лежит при более высоких значениях потенциала, способен окислить восстановитель полуреакции, которой отвечают более низкие значения потенциала при заданном значении pH.

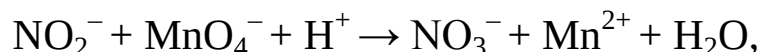
Составление уравнений реакций окисления восстановления: метод полуреакций (электронно-ионный метод)

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

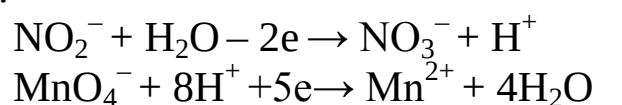
Например, для реакции:



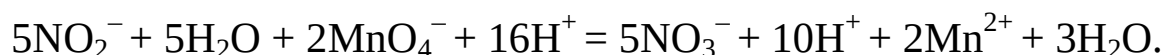
вначале необходимо составить схему реакции в ионном виде:



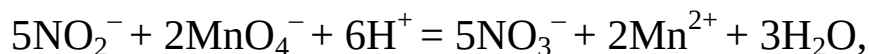
а затем записать полуреакции отдельно для процессов окисления и восстановления:



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



Сократив подобные, получаем ионное уравнение



в соответствии с которым молекулярное уравнение реакции имеет вид



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

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

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

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

Дайте определения понятий: электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, гальванический элемент, катодная защита металла, протекторная защита металла.

Сформулируйте:

- правила определения стехиометрических коэффициентов перед веществами в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса;
- алгоритм электронно-ионного способа подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций;
- правила определения возможности прохождения окислительно-восстановительной реакции;
- условия создания химических источников тока;
- законы электролиза.

ТИПОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Составление уравнений реакций:
 - межмолекулярного окисления-восстановления;
 - диспропорционирования;
 - внутримолекулярного окисления-восстановления;
 - с учетом влияния среды на окислительно-восстановительные свойства исходных веществ;
 - с учетом влияния концентрации раствора и температуры на окислительно-восстановительные свойства веществ;
 - когда восстановитель (или окислитель) одновременно выполняет функцию солеобразования;

– с учетом влияния концентрации окислителя и активности металла-восстановителя.

2. Определение направления окислительно-восстановительной реакции по величине окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

3. Определение возможности протекания окислительно-восстановительной реакции по величине изменения энергии Гиббса реакции.

4. Вычисление окислительно-восстановительного потенциала системы.

5. Вычисление константы равновесия окислительно-восстановительной реакции.

6. Определение возможности протекания реакции в гальваническом элементе.

7. Определение ЭДС гальванического элемента с учетом концентраций ионов.

8. Составление схемы гальванического элемента, работающего при коррозии металла, и вычисление массы металла, окисляющегося при коррозии.

9. Применение законов Фарадея при рассмотрении электролиза расплавов электролитов и водных растворов электролитов.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подберите систему заданий, включающую каждый из указанных типов окислительно-восстановительных процессов, составьте уравнения соответствующих реакций, объясните выбор направления рассматриваемой реакции.

2. Приведите примеры расчетных задач (типы заданий 2–9) решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Обсудите, основываясь на конкретных примерах, какой смысл имеют термины *окисление* и *восстановление*, при помощи представлений о переносе электронов. Как вы понимаете термин *окислительно-восстановительная реакция*?

2. Что означает термин диспропорционирование? Приведите пример такой реакции.

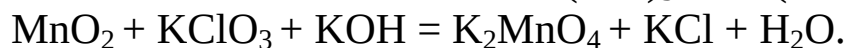
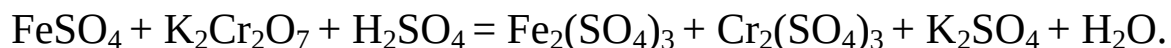
3. Могут ли в одном веществе одновременно присутствовать два (или больше) элемента восстановителя; два (или больше) элемента окислителя; элемент-восстановитель и элемент-окислитель? Приведите примеры.

4. Обсудите, в каких пределах возможно использование таблицы стандартных электродных потенциалов для предсказания направления химического превращения.

5. Сформулируйте в общем виде определение, для каких полуреакций восстановления потенциал не зависит от pH и для каких зависит.

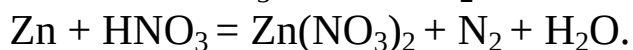
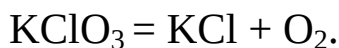
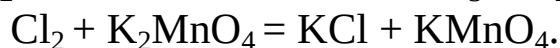
6. Среди веществ – хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо, сероводород, сульфит натрия, серная кислота – укажите восстановитель, окислитель и вещество с окислительно-восстановительной двойственностью.

7. Определите стехиометрические коэффициенты в реакциях:



Укажите в них окислитель, восстановитель и среду.

8. Укажите уравнения реакций: межмолекулярной, внутримолекулярной и диспропорционирования; в уравнении реакции диспропорционирования определите стехиометрические коэффициенты:



9. Водный раствор ванадата аммония восстанавливают кипячением с цинковым порошком. Полученный раствор можно подвергнуть повторному окислению с образованием ванадатоионов, обрабатывая его раствором перманганата калия. Опишите эксперименты, которые необходимо провести для этого, и после-

дующее использование экспериментальных данных для того, чтобы определить изменение степени окисления ванадия.

10. Как определить электродвижущую силу (ЭДС) окислительно-восстановительного процесса? Какова связь между ЭДС и изменением энергии Гиббса реакции? Каково условие термодинамической возможности такого процесса?

11. Выведите формулу, позволяющую по стандартным электродным потенциалам процессов окисления и восстановления вычислить константу равновесия электродной реакции и окислительно-восстановительной реакции.

12. Опишите, как по двум значениям равновесной ЭДС при двух температурах получить термодинамические характеристики реакции.

13. Можно ли считать феррат-ион FeO_4^{2-} термодинамически устойчивым в водных растворах в широком интервале значений pH?

14. В соответствии со стандартным электродным потенциалом меди она не должна вытеснять водород из растворов кислот. Объясните, почему медь растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте, в растворах сероводорода и хлорида железа FeCl_3 . Напишите уравнения реакций.

15. Сформулируйте правила составления схемы гальванического элемента. Что произойдет, если электролитический мостик в гальваническом элементе заменить на металлическую проволоку?

16. Имеется гальванический элемент, в котором проходит реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$. Приведите схему гальванического элемента. Как изменится ЭДС элемента при изменении следующих условий: 1) увеличивается концентрация ионов меди; 2) увеличивается концентрация ионов цинка; 3) увеличивается поверхность цинкового электрода; 4) увеличивается поверхность медного электрода; 5) в приэлектродный раствор вводится концентрированный раствор хлорида калия; 6) повышается температура?

17. Приведите примеры промышленного применения электролиза.

18. Опишите, какие методы используются для извлечения следующих металлов: 1) натрия из хлорида натрия; 2) цинка из

сульфида цинка; 3) ртути из сульфида ртути (П); 4) магния из хлорида магния. Объясните, с учетом легкости восстановления, почему для извлечения указанных металлов используются неодинаковые методы. Почему для извлечения магния из хлорида магния не удалось бы вытеснить этот металл натрием?

19. Рассмотрите механизмы ржавления железа и объясните, на чем основаны методы защиты железа от коррозии.

20. Какие факторы влияют на скорость коррозии с выделением водорода? Как можно замедлить скорость коррозии с поглощением кислорода?

21. Какие защитные покрытия вам известны и какими методами их получают?

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

Опыт 1. Изучение окислительно-восстановительных свойств простых веществ (задания выполняются группами студентов)

Обсудите возможность взаимодействия:

- 1) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$; $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Cu} + \text{FeCl}_3$; $\text{S} + \text{Al}$;
- 2) $\text{Fe} + \text{HNO}_{3(\text{разб})}$; $\text{Zn} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Mg} + \text{CuSO}_4$; $\text{Br}_{2(\text{вода})} + \text{Na}_2\text{S}$
- 3) $\text{Mg} + \text{HNO}_{3(\text{разб})}$; $\text{Al} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Ca} + \text{CuSO}_4$; $\text{I}_{2(\text{вода})} + \text{Cl}_{2(\text{вода})}$;
- 4) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$; $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Zn} + \text{FeCl}_3$; $\text{Cl}_{2(\text{вода})} + \text{KI}$.

Подтвердите свои выводы экспериментально.

 Опыты с кислотами-окислителями, сульфидом натрия, хлорной и бромной водой выполняйте под тягой!

Для выполнения опытов возьмите порошок цинка, небольшой кусочек кальция (поверхность очистить от оксидной пленки), медную и железную проволоку, магниевую стружку, гранулы и порошок алюминия. Реакцию серы с алюминием проведите (предварительно смешав и растерев порошки реагентов в ступке)

на асбестовой сетке. Для начала реакции необходимо прикоснуться к смеси хорошо нагретой стеклянной палочкой. Остальные опыты выполняйте в пробирках. Если реакция идет медленно, осторожно нагрейте пробирку на пламени спиртовки до начала реакции.

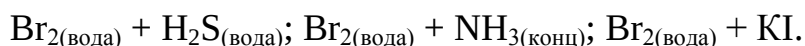
Отметьте признаки и по возможности идентифицируйте продукты реакции. Напишите уравнения реакций.

 Какие свойства проявляют неметаллы и металлы в этих реакциях? Напишите электронные формулы атомов металлов и неметаллов в тех степенях окисления, которые они приобрели в результате реакций.

Опыт 2. Проявление окислительных и восстановительных свойств элементом в зависимости от его степени окисления

Восстановительные свойства атомов элементов в отрицательной степени окисления

Напишите электронные формулы атомов серы, азота йода в низшей степени окисления и объясните, могут ли они быть в химических реакциях окислителями, восстановителями. Проведите реакции:



Для опытов рекомендуется брать по 3–4 капли растворов реагентов. Отметьте признаки, напишите уравнения реакций, уравнивайте с помощью электронно-ионного баланса. Какие свойства в этих реакциях проявляют сера, азот, йод?

Окислительные свойства атомов элементов в высшей степени окисления

Напишите электронные формулы атомов в высшей степени окисления для следующих элементов: сера, хром, висмут и титан.

 На основании электронных конфигураций решите вопрос, могут ли они являться в химических реакциях окислителями? Восстановителями? Для проверки своего заключения проведите следующие опыты.

а) В две пробирки внесите по 3–4 капли сероводородной воды. В первую пробирку прибавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл). Как объяснить помутнение раствора?

❓ Какие свойства проявляет сера в каждом из этих соединений?

Во вторую пробирку добавьте 3–4 капли хлороводородной кислоты (2 М). Наблюдаются ли признаки реакции? В эту же пробирку внесите 1–2 капли раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до появления зеленой окраски, характерной для ионов Cr^{3+} .

❓ Почему помутнел раствор?

б) В пробирку внесите по 2–3 капли растворов сульфата марганца (II) и 2 н. азотной кислоты и один микрошпатель висмутата натрия $NaBiO_3$. Появление фиолетовой окраски раствора указывает на окисление иона Mn^{2+} висмутатом натрия в перманганат-ион.

в) В пробирку внесите 4–5 капель раствора оксосульфата титана (IV), 2–3 капли 2 М серной кислоты и кусочек цинка. Появление фиолетовой окраски указывает на восстановление титана (IV) до титана (III).

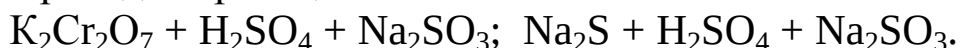
Напишите уравнения реакций, используя метод электронно-ионного баланса.

❓ Подтвердились ли сделанные ранее предположения проведенными опытами?

Окислительные и восстановительные свойства атомов элементов в промежуточных степенях окисления

Соединения серы (IV) в окислительно-восстановительных реакциях

Проведите реакции:

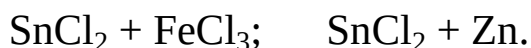


❓ Как изменилась окраска раствора в первой реакции? Почему помутнел раствор во втором опыте? Окислителем или восстановителем может являться в химических реакциях $K_2Cr_2O_7$? Na_2S ? Окислительные или восстановительные свойства проявляет Na_2SO_3 ?

Напишите уравнения проведенных реакций. Сделайте общий вывод об изменении окислительно-восстановительных свойств серы с изменением ее степени окисления.

*Окислительные и восстановительные свойства
соединений олова (II)*

Проведите реакции:



 По каким признакам можно судить о взаимодействии реагентов? Как доказать появление ионов Fe^{2+} в первой реакционной системе? *Напишите уравнения реакций. Окислителем или восстановителем является ион Sn^{2+} в этих реакциях?*

Опыт 3. Значение среды в окислительно-восстановительных процессах

Изучите зависимость характера восстановления перманганата калия нитритом калия от pH среды.

В три пробирки внесите по 3–4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавьте 2–3 капли 2 М раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – такое же количество раствора щелочи. Во все три пробирки внесите по два микрошпателя кристаллического нитрита калия и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов. Через 3–4 мин отметьте изменение окраски раствора во всех трех случаях.

Напишите уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом калия в кислой, нейтральной и щелочной средах.

 Учтите, что соединения марганца в различных степенях его окисления имеют характерные окраски: ион MnO_4^- имеет фиолетовую окраску, ион MnO_4^{2-} – зеленую, ион Mn^{2+} – слабо-розовую, а при малой концентрации практически бесцветен. Дioxid марганца и его гидроксид являются труднорастворимыми веществами бурого цвета. В кислой среде могут выделяться газообразные оксиды азота, которые являются продуктами побочно протекающей реакции взаимодействия нитрита калия с серной кислотой.

 До какой степени окисления восстанавливается перманганат калия в растворах, имеющих $\text{pH} > 7$, $\text{pH} \approx 7$, $\text{pH} < 7$? Сколько эквивалентов вещества содержится в 1 моль KMnO_4 в каждом из этих случаев?

Опыт 4. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)

Реакция диспропорционирования сульфита натрия

В две пробирки поместите по 2–3 кристаллика сульфита натрия. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной. Вторую закрепите в штативе и нагревайте в течение 5–6 мин. Дайте пробирке остыть. В обе пробирки внесите по 5–6 капель дистиллированной воды, размешайте стеклянными палочками до растворения солей, находящихся в пробирках. Добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли раствора сульфата меди (II). Отметьте окраску осадков в обеих пробирках.

Как объяснить различные окраски? Черный осадок, полученный во второй пробирке, представляет собой сульфид меди. *Какой продукт прокаливания сульфита натрия дал с сульфатом меди этот осадок?*

 Напишите уравнение реакции разложения сульфита натрия, учитывая, что вторым продуктом прокаливания является сульфат натрия. Как изменялась степень окисления серы в данной реакции? Для каких степеней окисления серы возможны реакции диспропорционирования?

Реакция диспропорционирования брома

Внесите в пробирку 5–7 капель бромной воды и добавьте к ней по каплям 2 М раствор щелочи до обесцвечивания раствора.

 Напишите уравнение реакции, укажите, как изменяется степень окисления брома. Какие реакции называются реакциями диспропорционирования?

Влияние pH среды на смещение равновесия в реакциях диспропорционирования

Поместите в пробирку небольшой кристаллик йода и 8–10 капель 2 н. раствора щелочи. Перемешайте содержимое пробирки до полного растворения йода. К образовавшемуся бесцветному раствору прибавьте 10–14 капель 2 М раствора серной кислоты до появления бурой окраски раствора. Пользуясь раствором крахмала, докажите, что бурая окраска вызвана обратным процессом образования свободного йода.

Напишите сокращённое ионное уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции и объясните появление свободного йода при подкислении раствора.

Опыт 5. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Разложение нитрата меди

Нагрейте в пробирке несколько кристалликов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Наблюдайте изменение цвета взятой соли и выделение газов.

 Напишите уравнение реакции разложения нитрата меди. Составьте схему перехода электронов.

Разложение дихромата аммония

В фарфоровую чашечку поместите горкой несколько микрошпателей кристаллического дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В вершину горки вставьте маленький кусочек ленты магния и зажгите ее. Через несколько секунд наблюдается бурное разложение соли.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что зеленые окатыши представляют собой оксид хрома (III). Кроме него образуются азот и пары воды. Атомы какого элемента являлись окислителями? Восстановителями? Как изменялась их степень окисления?

Опыт 6. Окислительно-восстановительные реакции с участием органических веществ

Восстановление дихромата калия спиртом

В пробирку с раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (5–6 капель) внесите 2–3 капли концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/мл и 4–5 капель этилового спирта C_2H_5OH . Отметьте изменение цвета раствора и появление специфического «яблочного» запаха, присущего уксусному альдегиду.

 Напишите уравнение реакции, используя ионно-электронный метод расстановки коэффициентов.

Восстановление аммиачного раствора нитрата серебра формальдегидом

Нагрейте в маленьком стакане 25–50 мл воды до кипения. Внесите в пробирку 4–5 капель раствора нитрата серебра и прибавьте 3–5 капель 2 н. раствора аммиака, встряхивая пробирку после прибавления каждой капли до растворения выпавшего осадка Ag_2O (избытка NH_3 избегать!). К полученному прозрачному раствору прибавьте 10 % раствора формальдегида в объеме, равном суммарному объему нитрата серебра и раствора аммиака, находящихся в пробирке. Перемешайте раствор и поставьте пробирку в стакан с горячей водой. Через 2–3 мин выньте пробирку из стакана, вылейте из нее раствор и ополосните водой из промывалки. Отметьте на внутренних стенках пробирки, соприкасавшихся с раствором, образование серебряного зеркала.

Напишите уравнение реакции, считая, что формальдегид, взаимодействуя с оксидом серебра, окисляется с образованием соли муравьиной кислоты.

Восстановление перманганата калия щавелевой кислотой

Внесите в пробирку по 5–6 капель раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ и 2 М раствора хлороводородной кислоты. Подогрейте раствор до 70–80 °С, опустив пробирку на 4–5 мин в стакан с горячей водой. Выньте пробирку и прибавьте несколько капель раствора перманганата калия, встряхивая раствор после добавле-

ния каждой капли. Наблюдайте обесцвечивание перманганата калия, обусловленное восстановлением его до марганца (II), а также выделение диоксида углерода, до которого окисляется щавелевая кислота. Напишите уравнение реакции.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

(опыты выполняются группами студентов)

Опыт 1. Изготовление гальванического элемента и измерение его ЭДС

Соберите гальванический элемент по схеме



Для этого возьмите два стеклянных стаканчика и налейте в каждый из них по 10–20 мл 1 М раствора соли. В растворы солей опустите пластины соответствующих металлов (цинк в раствор сульфата цинка, медь в раствор сульфата меди). Полуэлементы соедините солевым мостиком. Электроды соедините с помощью проводников с высокоомным милливольтметром и измерьте ЭДС гальванического элемента после установления стационарного значения напряжения на шкале прибора.

 Сравните опытные данные с теоретически вычисленными. Определите процент ошибки. По найденному значению ЭДС гальванического элемента рассчитайте изменение энергии Гиббса, протекающей в нём окислительно-восстановительной реакции.

Опыт 2. Исследование зависимости ЭДС гальванического элемента от концентрации соли

Работа проводится с гальваническим элементом



В стакан налейте 10–20 мл 1 М раствора CuSO_4 , концентрация которого в ходе измерений не изменяется. В остальные стаканы налейте растворы ZnSO_4 в порядке возрастания концентрации (0,001, 0,01, 0,1 и 1 М). В раствор CuSO_4 опустите медный

электрод; цинковый электрод опустите в раствор ZnSO_4 наименьшей концентрации. Полуэлементы соедините солевым мостиком и измерьте ЭДС гальванического элемента с помощью высокоомного милливольтметра. Не отключая милливольтметра, перенесите цинковый электрод и соответствующий конец солевого мостика в более концентрированный раствор ZnSO_4 и снова измерьте ЭДС элемента. По окончании всех измерений прибор отключите, солевой мостик поместите в раствор нитрата калия, ополосните и высушите металлические электроды.

! Для каждого экспериментально найденного значения ЭДС рассчитайте значения изменения энергии Гиббса, а по формуле Нернста вычислите $E^\circ_{\text{эксп}}$. Найденное среднее значение $(E^\circ_{\text{эксп}})_{\text{ср}}$ сопоставьте со значением $E^\circ_{\text{табл}}$, рассчитанным по таблице стандартных электродных потенциалов.

! Результаты измерений и рассчитанные данные запишите в таблицу.

Т, К	$C_{\text{Zn}^{2+}}$, моль/л	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, моль/л	Е, В	ΔG , Дж	$E^\circ_{\text{эксп}}$, В	$(E^\circ_{\text{эксп}})_{\text{ср}}$ В	$E^\circ_{\text{табл}}$	П, %
	0,001	1						
	0,01							
	0,1							
	1							

! Постройте график зависимости ЭДС от логарифма концентраций ионов цинка и сделайте заключение о соответствии наблюдаемой экспериментально зависимости уравнению Нернста.

? Какой из факторов – природа металла или концентрация его ионов в растворе – в большей мере определяет значение электродного потенциала металла и, следовательно, ЭДС гальванического элемента. Аналогично можно изучить концентрационную зависимость ЭДС гальванических элементов, составленных из других электродов (Pb, Ni, Ag, Cd). Сочетание электродов и концентрацию раствора указывает преподаватель.

Опыт 3. Определение произведения растворимости и термодинамических характеристик процесса растворения малорастворимых соединений

Целью опыта является определение концентрации насыщенного раствора малорастворимого соединения путем измерения ЭДС гальванического элемента и расчет по этим данным произведения растворимости.

В один стаканчик налейте 10–20 мл насыщенного раствора хлорида свинца, в другой – 10–20 мл 0,1 М раствора нитрата свинца. В растворы солей опустите свинцовые электроды. Полуэлементы соедините солевым мостиком и измерьте ЭДС гальванического элемента.

По полученным данным, используя уравнение Нернста, рассчитайте концентрацию насыщенного раствора хлорида свинца, произведение растворимости этого соединения и изменение энергии Гиббса в процессе растворения:

$$\Delta G^{\circ}_T = - 19,15 T \lg \text{ПР}.$$

Измерив ЭДС при двух разных температурах, можно вычислить также изменение энтальпии и энтропии при растворении.

 Результаты измерений и рассчитанные данные представьте в табличной форме.

Опыт 4. Электролиз водного раствора сульфата натрия с нерастворимыми электродами

В опыте выясняют реакции, протекающие на нерастворимых электродах при прохождении постоянного тока через раствор Na_2SO_4 , и определяют количество прошедшего электричества.

Для определения количества электричества используют как метод прямого определения тока и времени электролиза, так и газометрический метод.

Газометрический метод основан на определении объёма выделившихся при электролизе газов. Электролиз проводят в электролизёре (рис. 4). Он представляет собой стакан, в который погружены две опрокинутые вверх дном градуированные пробирки

(или бюретки 2). Внутри пробирок введены нерастворимые электроды 3 (графитовые и т.п.).

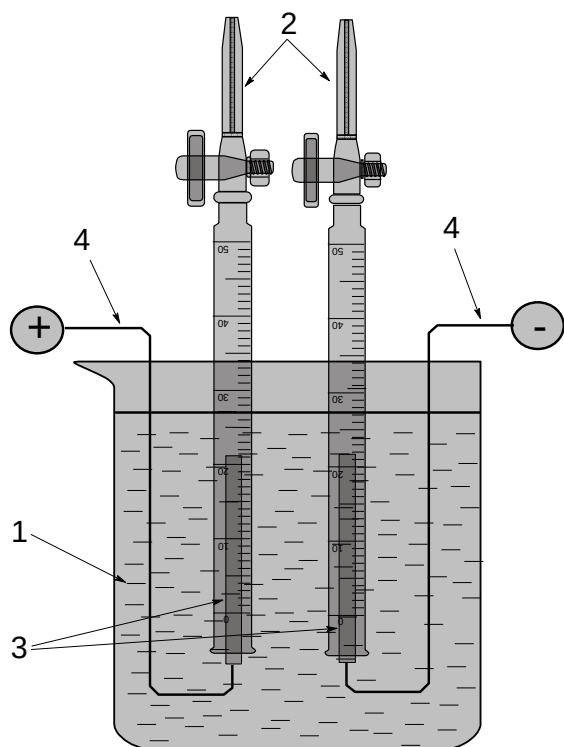


Рис. 4. Схема прибора для электролиза водных растворов электролитов с измерением количества выделяющихся газов: 1 – раствор электролита; 2 – бюретки; 3 – электроды; 4 – проводники первого рода

Для приведения объёма выделившихся газов к нормальным условиям V_n необходимо учесть температуру и давление газа в бюретке (или пробирке). Температуру газа и раствора в бюретке условно принимают равной температуре окружающего воздуха. Давление газа определяют по формуле

$$P = p_{\text{б}} - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_h,$$

где $p_{\text{б}}$ – давление, определяемое по барометру, кПа; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара над раствором, кПа; p_h – поправка на гидростатическое давление столба жидкости в

Для проведения опыта получите у лаборанта электролизер, стакан и пробирки которого заполнены раствором сульфата натрия. К раствору сульфата натрия добавлен метиловый оранжевый.

Соедините электроды с источником постоянного тока и запишите время начала опыта. Наблюдайте изменение окраски индикатора. Отключите электролизер от источника тока, когда в пробирке с щелочным раствором соберётся не менее 4 мл газа. Запишите время окончания опыта.

Определите объёмы газов, выделившихся на катоде и аноде.

Используя значения электродных потенциалов, поясните реакции, протекающие на электродах, и запишите их уравнения.

Приведите объём выделившихся газов к нормальным условиям.

бюретке, кПа. Для упрощения пренебрегают растворением выделяющихся газов в растворе.

❗ По объёму выделившихся газов определите количество электричества, прошедшего через электроды, рассчитайте ток в цепи и массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе.

❓ Объясните, почему изменилась реакция среды у катода и анода. На основании уравнения Нернста и по изменению реакции среды объясните характер изменения потенциала катода и анода в процессе электролиза.

Опыт 5. Получение цинка электролизом

В лабораторный стакан залейте раствор состава: сульфат цинка 1 моль/л; серная кислота 1 моль/л.

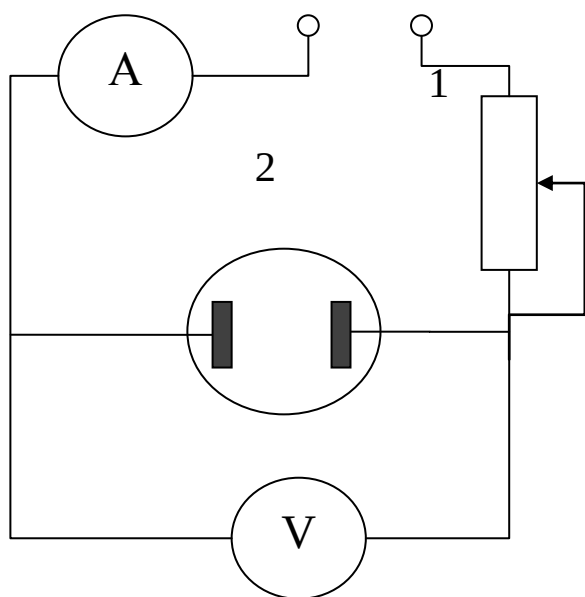


Рис. 5. Электрическая схема установки для изучения электролиза:

1 — магазин сопротивлений;
2 — электролизер

В стакан опустите два графитовых электрода, укрепленных на крышке (диэлектрик) на расстоянии 0,5–1 см друг от друга. Предварительно определите массу катода. Подключите электролизер к источнику постоянного тока (рис. 5). Электролиз проводите при плотности тока на электродах 500 А/м^2 в течение 20–30 мин. В процессе электролиза измерьте напряжение на электролизёре. Отключив электролизёр, удалите электрод из раствора, осушите его фильтровальной бумагой и определите его массу.

Используя электродные потенциалы, приведите обоснование электродных процессов и запишите уравнения.

Рассчитайте разность потенциалов цинкового и кислородного электродов и объясните причину отклонения напряжения от этой разности. Определите количество осажденного металла, количество израсходованного электричества и соответствующую ему теоретическую массу выделившегося цинка. Рассчитайте выход цинка по току. Определите расход энергии на выделение 1 кг цинка и укажите пути снижения расхода энергии.

Результаты измерений и рассчитанные данные представьте в табличной форме.

Опыт 6. Электролитическое рафинирование меди

В стакан налейте 1 М раствор серной кислоты и погрузите медный стержень, содержащий примеси других металлов (предположительно никель и серебро). Соедините медный электрод с положительным полюсом внешнего источника постоянного тока (рис. 5). В этот же стакан погрузите зачищенный и промытый графитовый стержень и соедините его с отрицательным полюсом источника постоянного тока. Медный и графитовый стержни должны быть закреплены на крышке стакана на расстоянии 0,5–1,0 см друг от друга. Электролиз проводите в течение 20–25 мин. при плотности тока 100–200 А/м². Запишите значение напряжения на электролизёре.

Рассчитайте потенциалы возможных равновесных электродных процессов и определите реакции, которые протекали на электродах. Объясните механизм электрохимического рафинирования (очистки) меди и причины расхождения между напряжением электролизёра и разностью равновесных потенциалов электродов. Рассчитайте расход энергии на получение 1 кг рафинированной меди (при выходе по току 100 %) и укажите пути снижения расхода энергии.

Опыт 7. Коррозия металлов

Коррозия железа в контакте с углеродом

Заполните U-образную трубку на $\frac{1}{2}$ объёма 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой стальные и графитовые стержни. В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3–4 капли раствора соли $K_3[Fe(CN)_6]$, во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3–4 капли фенолфталеина.

Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение U_1 . Отключите вольтметр, замкните внешнюю цепь медным проводником и наблюдайте за работой элемента, а также изменением окраски раствора в катодном и анодном пространствах. Запишите уравнение анодного процесса и значение стандартного потенциала электрода. Объясните причину изменения окраски раствора у анода.

Рассчитайте потенциалы возможных катодных процессов с участием рН среды в начале опыта, принимая давление газов равным атмосферному.

Напишите уравнение процессов, протекающих на катоде, и объясните причину изменения окраски раствора у катода.

Запишите суммарное уравнение коррозионного процесса и схему коррозионного элемента.

Через 20–30 мин после начала опыта, не встряхивая электродов, вновь замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите новое показание прибора (U_2). Объясните причину уменьшения напряжения.

Не размыкая внешней цепи, добавьте в катодную зону несколько капель раствора пероксида водорода H_2O_2 . Запишите показания прибора (U_3). Объясните причину катодной деполяризации.

Влияние природы контактирующих металлов на скорость коррозии железа

В опыте изучается коррозия стали в паре с различными металлами. В первой части опыта железо находится в паре с нике-

лем или медью, во второй части опыта – в паре со свинцом или кадмием.

В U-образную трубку залейте на $\frac{1}{2}$ объёма 0,1 М раствор серной кислоты. Металлические пластины тщательно зачистите наждачной бумагой и промойте водой. В одно колено трубки поместите стальную пластину, во второе – никелевую (или медную). С помощью милливольтметра определите напряжение элемента. Повторите опыт с кадмиевой или свинцовой пластинкой.

При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение реакции. Приведите схему коррозионного элемента.

Рассчитайте потенциал катодной реакции и объясните влияние природы использованных металлов на скорость коррозии и напряжение коррозионного элемента.

Пассивность металла

В опыте изучается поведение пассивного и активного металла в растворе хлорида натрия и в растворе кислоты. Для активации железа стальную пластинку обрабатывают 0,5 М раствором соляной кислоты, для пассивации – дымящей азотной кислотой.

Заполните U-образную стеклянную трубку 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте водой графитовый и стальной стержни (пластинки). Затем стальной стержень погрузите на 2–3 мин в 0,5 М раствор соляной кислоты и промойте водой. В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3–4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3–4 капли фенолфталеина. Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение. Отключите милливольтметр, замкните внешнюю цепь медным проводником и наблюдайте за изменением окраски раствора в катодном и анодном пространствах вследствие работы элемента.

Вынув стальной стержень, промойте его водой, погрузите на 2–3 мин в дымящую азотную кислоту (плотность $1,5 \text{ г/см}^3$) и промойте водой.



Обработка в кислоте проводится под тягой!

Вылейте раствор из U-образной трубки и замените его свежим раствором с такими же индикаторами, как и в первой части опыта. Погрузите стальной и графитовый стержни в трубку и повторите наблюдения.

При оформлении результатов опыта:

- запишите возможные анодные процессы на стальном стержне в U-образной трубке и причину изменения окраски раствора у анода;
- объясните разницу коррозионного поведения стального стержня в сосуде после обработки разбавленной соляной и концентрированной азотной кислотами;
- определите потенциалы возможных катодных процессов с учетом рН среды в начале опыта, принимая давление газов, равным атмосферному;
- запишите уравнения процессов, протекающих на катоде, и укажите причину изменения окраски раствора у катода;
- объясните разное поведение катода в паре с активированным и пассивированным железом;
- запишите суммарное уравнение коррозионного процесса и приведите схему коррозионного элемента;
- объясните причину различия напряжения элемента в первой и второй частях опыта.

Изучите поведение активного и пассивного железа в кислоте, оценив скорость коррозии по количеству выделяющихся пузырьков газа в единицу времени на поверхности стальной пластинки, погруженной в 0,1 М раствор серной кислоты до и после пассивации железа концентрированной азотной кислотой.

Напишите уравнения анодных и катодных реакций, протекающих при коррозии железа в серной кислоте. Объясните механизм влияния обработки железа в концентрированной азотной кислоте на скорость коррозии железа.

Активирующее действие ионов хлора

В две пробирки налейте ($\frac{1}{2}$ объема) раствор сульфата меди, подкисленный серной кислотой. В одну из пробирок добавьте

хлорид натрия. Затем в обе пробирки поместите алюминиевую проволоку. Наблюдайте, в какой из пробирок интенсивнее выделяется газ.

Запишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов, приведите схему коррозионного элемента. Объясните механизм влияния ионов хлора на скорость реакции.

Опыт 8. Защита металлов от коррозии

Анодные и катодные защитные покрытия

В две пробирки налейте (1/2 объёма) воды и добавьте по 1–2 мл 1 М раствора серной кислоты и по 2–4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую – луженого железа. Через 5 мин отметьте изменение цвета раствора в пробирках.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов и приведите схемы работы коррозионных элементов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным и какое – катодным.

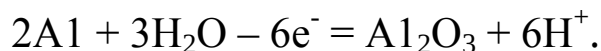
Вылейте растворы из пробирок, полоски оцинкованного и луженого железа хорошо промойте под краном проточной водой и сделайте опыт с раствором щелочи. Наблюдения запишите и объясните так же, как в случае с кислым раствором.

Оксидирование металлов

Электрохимическое оксидирование алюминия

Электрохимическое оксидирование алюминия заключается в его анодной обработке в растворе серной, фосфорной, хромовой или щавелевой кислот.

Реакция анодного окисления алюминия может быть представлена уравнением



Так как оксид алюминия является диэлектриком, то образование его сплошной плёнки на аноде должно привести к прекращению процесса оксидирования. Однако благодаря пористой структуре образующегося оксида можно получить достаточно толстый слой оксида (500 мкм). При обработке анодированных

образцов в растворах хроматов, дихроматов или других пассиваторов происходит адсорбция последних, гидратация пленки и закрытие пор, поэтому такая обработка улучшает коррозионную стойкость алюминия. Если в раствор для обработки ввести краситель, то оксидный слой можно окрасить.

В электролизёр налейте 2 М раствор серной кислоты. Алюминиевую пластинку или деталь обезжирьте в ацетоне или другом органическом растворителе и промойте водой. Алюминиевую пластинку используйте в качестве анода, а в качестве катода – свинец. Погрузите электроды в раствор серной кислоты на 5–7 мин. и подключите электролизёр к источнику постоянного тока. Пропускайте ток при анодной плотности 100–200 А/м². Через 20 мин отключите электролизер от источника тока, снимите алюминиевую пластинку, промойте водой и опишите её внешний вид. Приготовьте раствор анилинового красителя (1%). Опустите оксидированную пластинку в приготовленный раствор на 5–10 мин, после чего промойте водой и высушите фильтровальной бумагой.

Сравните коррозионную стойкость алюминия, анодированного без пропитки, анодированного с пропиткой красителем и необработанного, погружая их в раствор CuSO₄, подкисленный серной кислотой и содержащий хлорид натрия.

При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодных и катодных процессов, происходящих в электролизере; опишите свойства оксидной пленки алюминия; объясните, как и почему изменились коррозионные свойства алюминия в результате обработки.

Оксидирование магния и его сплавов

Химическое оксидирование магния и его сплавов осуществляется при обработке поверхности металла окислителями, в результате которой образуется оксид магния. В качестве окислителей используют:

- а) оксид хрома CrO₃ 200 г/л, температура обработки 50–60 °С;
- б) дихромат калия K₂Cr₂O₇ 30–50 г/л, квасцы алюмокалиевые KAl(SO₄)·12H₂O 12 г/л, уксусная кислота CH₃COOH (60 %) 5–8 мл/л, pH раствора 3,5; температура 20–30 °С.

В стакан на 250 мл залейте раствор для оксидирования. В случае применения первого раствора нагрейте стакан с раствором на водяной бане до 50–60°C. Магниевую пластинку обезжирьте и промойте водой. Загрузите магниевый образец в стакан с раствором окислителя на 10 мин. Затем промойте водой и опишите внешний вид образца.

Сравните коррозионную стойкость оксидированного и необработанного магния, опустив его в раствор CuSO_4 , подкисленный серной кислотой и содержащий хлорид натрия.

 Как и почему изменились коррозионные свойства магния в результате обработки?

Катодная защита металла

В два небольших стеклянных стакана налейте (1/2 объёма) 0,5 М раствор хлорида натрия и добавьте по 3–5 капель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В один стакан поместите зачищенный и промытый железный стержень; в другой – такой же железный стержень, закрепленный в панельке вместе с угольным стержнем. Железный электрод соедините с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а угольный – с положительным. Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнения анодного и катодного процессов.

Протекторная защита металла

В две пробирки налейте (1/2 объёма) 0,4 М раствора уксусной кислоты и добавьте в каждую несколько капель раствора иодида калия. В одну пробирку поместите полоску свинца, в другую – такую же полоску свинца, но в контакте с цинком. Наблюдайте, в какой из пробирок быстрее появится желтое окрашивание. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения анодного и катодного процессов и приведите схемы коррозионных элементов.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЗАДАЧИ

1. Используя значения потенциалов окислительно-восстановительных пар:



напишите уравнения самопроизвольно протекающих реакций. Дайте качественную оценку скоростей реакций.

Экспериментально изучите влияние концентрации иодид-ионов на скорость реакций. Предложите эксперимент для изучения зависимости скорости реакции от концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при постоянной концентрации I^- и проведите его. Обсудите полученные результаты. С помощью графических зависимостей (скорость реакции – концентрация ионов) рассчитайте константу скорости изучаемой реакции.

2. Изучение скорости реакции окисления сульфита иодатом в кислой среде.

3. Изучение влияния состава металла на скорость коррозии.

4. Электрохимическое оксидирование алюминия в различных средах и изучение его коррозионной стойкости.

5. В аналитической химии широко используется реакция окисления оксалат-иона перманганатом калия в кислой среде. Изучите влияние различных факторов на скорость реакции. На основании проведенных опытов предложите механизм реакции и правильный аналитический метод определения содержания оксалата путем перманганатометрического титрования.

6. Подготовьте литературный обзор по теме «Топливные элементы. Проблемы и перспективы их создания и применения».

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Металлический хром внесли в раствор соли железа (III). Что должно произойти?

2. Определите, в какую сторону должен идти процесс в стандартном кислом растворе, содержащем: а) HI , I_2 , FeCl_2 , FeCl_3 ; б) FeCl_2 , FeCl_3 , CeCl_3 , CeCl_4 ; в) CeCl_3 , CeCl_4 , H_2SO_4 , H_2SO_3 .

3. Определите, в какую сторону должен идти процесс в стандартном щелочном растворе, содержащем: а) Na_2S , Na_2SO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 ; б) KBr , KBrO_3 , KI , KIO_3 ; в) KMnO_4 , MnO_2 , KAsO_2 , KAsO_3 .

4. Для полного обесцвечивания 40 мл 0,02 М раствора KMnO_4 (в сернокислотной среде) потребовался равный объём раствора H_2O_2 и при этом выделилось 44,8 мл кислорода (условия нормальные). Какой объём этого раствора пероксида водорода потребуется для реакции с 25 мл 0,2 М раствора иодида калия?

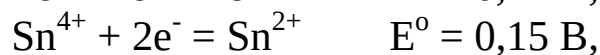
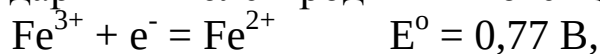
5. Изучите зависимость электродного потенциала системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 1,33 \text{ В}$ от концентраций входящих в неё веществ. Выведите формулу зависимости. Рассчитайте потенциал при одной из следующих концентраций ионов: а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, б) H^+ , в) Cr^{3+} . Изменяется концентрация только одного из указанных ионов, концентрации остальных ионов стандартные (1 моль/л).

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c , моль/л	0,5	0.1	0,05	0,01	0,005	0,001	0,0005	0,0001	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Постройте график зависимости E от концентрации одного из компонентов системы при сохранении других концентраций стандартными. Как изменяется потенциал системы при изменении концентрации в 10, 100 или 1000 раз? Может ли данная система существовать при $\text{pH} > 7$?

6. Изучите реакцию $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$:

а) определите возможность прохождения реакции, воспользовавшись стандартными электродными потенциалами:



б) рассчитайте ЭДС реакции, ΔG^0 и константу равновесия;

в) как влияет температура на ЭДС, ΔG^0 и константу равновесия?

г) для ответа на те же вопросы воспользуйтесь термодинамическими характеристиками ионов;

д) рассчитайте ЭДС реакции при различных концентрациях ионов а) Fe^{2+} , б) Fe^{3+} , в) Sn^{2+} , г) Sn^{4+} :

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
с, моль/л	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5

Сформулируйте выводы о влиянии концентраций компонентов на ЭДС реакции;

е) изучение зависимости скорости реакции от концентраций исходных веществ показало, что при увеличении концентрации Fe^{3+} в 2 раза скорость возросла в 4 раза, при увеличении концентрации Sn^{2+} в 2 раза скорость возросла в 2 раза. Составьте кинетическое уравнение реакции и предскажите, как изменится скорость реакции при разбавлении раствора водой в n раз:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n, раз	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2

Эта реакция, несмотря на простое уравнение реакции, протекает сравнительно медленно. Как вы думаете, почему? Предложите способы ускорения реакции.

7. Соберите гальваническую цепь из двух электродов: один – серебряная проволока, погруженная в насыщенный раствор бромида серебра, другой – серебряная проволока в 0,1 М растворе нитрата серебра. ЭДС такой цепи равна 0,292 В. Вычислите концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, растворимость и произведение растворимости хлорида серебра.

8. Обсудите электролиз каждого из следующих растворов:

Электролит	Катод	Анод
Хлорид натрия	Углерод	Углерод
Гидроксид натрия	Углерод	Углерод
Серная кислота	Платина	Серебро
Сульфат меди	Медь	Медь

Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде. Оцените минимально необходимое для разложения электролита напряжение. Почему наблюдается отклонение ЭДС от равновесных значений? Как следует поступить в случае кислородсодержащих анионов?

9. Через расплавленный оксид алюминия пропускали ток силой 3,21 А в течение 10 мин. Объем газообразного кислорода, собранного на аноде, составил 112 мл при нормальных условиях:

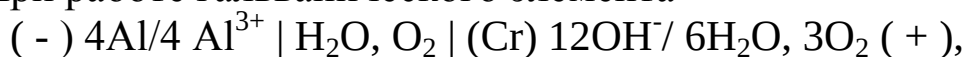
а) вычислите массу алюминия, выделившегося на катоде, а также заряд 1 моля электронов (постоянную Фарадея);

б) при пропускании такого же количества электричества через расплавленный хлорид некоторого металла М (относительная атомная масса 137,3) масса полученного металла М составила 1,373 г. Вычислите заряд катиона M^{x+} ;

в) Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Вычислите значение постоянной Авогадро (N_A).

9. Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия в атмосфере промышленного района (влажный воздух содержит CO_2 , H_2S , SO_2 и др.)? Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента.

10. При работе гальванического элемента



образовавшегося при коррозии алюминия, который находится в контакте с хромом, за 1 мин 20 с его работы на хромовом катоде восстановилось 0,034 л кислорода. Определите, как уменьшилась при этом масса алюминиевого электрода и чему равна сила тока, протекшего во внешней цепи гальванического элемента.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы. Изучение явления комплексообразования и свойств комплексных соединений.

ЗАДАЧИ

Изучить: 1) условия получения и разрушения комплексных соединений; 2) поведение комплексных соединений в реакциях замещения, лигандного обмена, окислительно-восстановительных процессах.

Научиться применять современные подходы: метод валентных связей, теорию кристаллического поля, метод молеку-

лярных орбиталей для описания химических связей между комплексообразователем и лигандами и интерпретации свойств и структуры комплексных соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Координационная теория Вернера. Понятия: центральный атом, лиганды, внешняя и внутренняя сферы комплекса, координационное число, дентатность лиганда. Номенклатура комплексных соединений, изомерия комплексных соединений.

Строение комплексных соединений с позиций метода ВС. Гибридизация орбиталей при образовании октаэдрических, тетраэдрических и квадратных комплексов. Спинсвязанные и спин-свободные, внутри- и внешнеорбитальные комплексы, недостатки метода ВС.

Теория кристаллического поля (ТКП). Объяснение устойчивости комплексов. Расщепление d-орбиталей центрального атома в кристаллическом поле октаэдрического, тетраэдрического, тетрагонально-бипирамидального и квадратного комплексов. Низко- и высокоспиновые комплексы. Связь энергии расщепления с окраской комплекса, спектрохимический ряд лигандов. Энергия стабилизации кристаллического поля (ЭСКП). Расчет ЭСКП для октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Понятие об эффекте Яна-Теллера.

Применение метода МО к координационным соединениям – теория поля лигандов (ТПЛ). Построение энергетических диаграмм МО для октаэдрических комплексов без учета и с учетом и π -перекрывания. Сравнение различных методов описания строения комплексных соединений.

Дайте определения следующих понятий: комплексное соединение, комплексообразователь, лиганд, координационное число комплексообразователя, комплексный ион, дентатность лиганда, внешняя сфера комплексного соединения, внутренняя сфера комплексного соединения, высокоспиновый комплекс, низкоспиновый комплекс, спектрохимический ряд лигандов, энергия расщепления, энергия стабилизации полем лигандов, многоядерные комплексные соединения, кластерные соединения, константа

образования комплекса, константа нестойкости комплексного соединения.

Сформулируйте основные положения: теории Вернера; номенклатурные правила, определяющие названия комплексных соединений; теорий химической связи в комплексных соединениях: а) по методу валентных связей; б) с точки зрения теории кристаллического поля; в) согласно методу молекулярных орбиталей (теории поля лигандов).

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Описание состава комплексного соединения.
2. Составление формул комплексных соединений по их названиям и составление названий по формулам.
3. Определение заряда комплексообразователя, величины и знака заряда комплексного иона.
4. Получение комплексных соединений с помощью реакций замещения лиганда во внутренней сфере.
5. Получение комплексных соединений с помощью окислительно-восстановительных реакций.
6. Получение комплексных соединений с помощью реакций, использующих эффект транс-влияния лигандов.
7. Установление координационной формулы комплексной соли по реакциям, характерным для ионов внешней сферы.
8. Вычисление равновесных концентраций в растворах, содержащих комплексные соединения. Оценка относительной устойчивости комплексов.
9. Определение возможности диссоциации комплексного иона по величине изменения энергии Гиббса процесса диссоциации.
10. Расчеты окислительно-восстановительных переходов с участием комплексных соединений.
11. Описание комплексных соединений по методу валентных связей в соответствии с теорией кристаллического поля и на основании теории поля лигандов. Объяснение пространственной структуры, магнитных свойств комплексных соединений, предсказание их реакционной способности, интерпретация спектроскопических свойств, оценка энергии стабилизации кристалличе-

ским полем, оценка возможности проявления в комплексах эффекта Яна-Теллера.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Являются ли идентичными термины «комплексное соединение» и «координационное соединение». В чем заключается главное различие между комплексными соединениями и двойными солями?

2. Как можно объяснить образование связей между комплексообразователем и лигандами с позиций взаимодействия кислоты и основания Льюиса? Могут ли в координационную сферу одного и того же атома комплексообразователя входить в качестве лигандов нейтральные молекулы и анионы одновременно?

3. Какая существует взаимосвязь между величиной координационного числа и геометрической формой комплексов? Проявляется ли какая-либо роль электронной конфигурации ионов комплексообразователей в отношении предпочтения ими лигандов определенных видов?

4. В чем заключается различие между монодентатными и полидентатными лигандами. Какие лиганды называют хелатными?

5. Какие особенности состава и строения характерны для многоядерных комплексов? Какие виды лигандов могут выступать в многоядерных комплексах в качестве мостиковых групп?

6. Охарактеризуйте изополи- и гетерополисоединения как особые группы комплексных соединений. В чем сходство и в чем различие между этими группами соединений? Как можно представить строение изополисоединений в виде объединения координационных полиэдров? Каково строение гетерополисоединений?

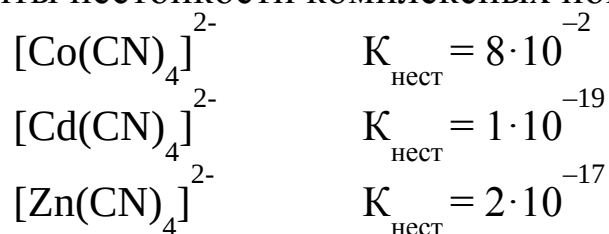
7. Назовите основные составные части данных комплексных соединений, приведите их названия, классифицируйте по трём-четырёх признакам: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$, $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$. Проанализируйте номенклатурные правила, позволяющие формулировать названия комплексных соединений.

8. Какие константы равновесия используются в качестве количественных характеристик устойчивости комплексных соединений? Какое соотношение выполняется между ступенчатыми константами образования комплекса и его общей константой образования? Как природа комплексообразователя и лигандов влияет на величину константы образования комплексного соединения?

9. Что характеризует константа нестойкости комплексного соединения и как от её величины перейти к константе образования комплексного соединения или обратно?

10. Для комплексного соединения $K_3[Al(OH)_6]$ напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражение константы нестойкости.

11. Константы нестойкости комплексных ионов равны:



В растворе какого вещества концентрация ионов CN^- наибольшая?

12. Известно, что из раствора комплексной соли $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ только 2/3 хлора. Исходя из этого, напишите координационные формулы обоих соединений и уравнения их диссоциации.

13. Какое основание является более сильным: $Cu(OH)_2$ или $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$? Какая кислота сильнее: HCN или $H[Ag(CN)_2]$? Дайте обоснованный ответ.

14. Чем объяснить, что раствор $CdCl_2$ при действии щелочи дает осадок $Cd(OH)_2$, а раствор $[Cd(NH_3)_4]Cl_2$ осадка не образует?

15. Что происходит при действии раствора аммиака на $Cu(OH)_2$? Рассчитайте и сравните концентрации ионов Cu^{2+} в насыщенном растворе $Cu(OH)_2$ ($IP=2 \cdot 10^{-20}$) и в 0,1М растворе $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{н}}=9,3 \cdot 10^{-13}$), содержащем 0,2 моль/л избыточного NH_3 .

16. Проанализируйте изомерию комплексных соединений. Чем различаются между собой структурная изомерия и стерео-

изомерия? Дайте определение и приведите примеры для следующих видов структурной изомерии: ионизационной, гидратной, связевой, полимеризационной и координационной, а также стереоизомерии геометрической и оптической.

17. Как можно представить образование координационных связей с позиций метода валентных связей? Какая взаимосвязь существует между геометрическими формами комплексных ионов и типами гибридизации орбиталей? Какие комплексы относят к высокоспиновым, а какие – к низкоспиновым? На чем основана методика прогноза парамагнитных и диамагнитных свойств комплексов?

18. Каковы основные положения теории кристаллического поля? Каким образом происходит расщепление d-орбиталей в октаэдрических, тетраэдрических и плоскоквадратных комплексах? Как влияет природа ионов комплексообразователей и лигандов на энергию расщепления Δ_o (Δ_t)? Какова методика применения теории кристаллического поля для оценки магнитных свойств комплексов? Что характеризует энергия стабилизации комплексов полем лигандов и как оценить её величину, если известна электронная конфигурация иона комплексообразователя?

19. В чем заключается эффект Яна-Теллера? При каких электронных конфигурациях он проявляется? В каких случаях и почему на возможность реализации эффекта Яна-Теллера оказывает влияние сила поля лигандов? Почему несимметричное заполнение электронами t_{2g} -орбитали не приводит к существенному искажению координационных октаэдров? Перечислите электронные конфигурации ионов комплексообразователей (с указанием силы поля лигандов), при которых эффект Яна-Теллера не проявляется.

20. Примените метод молекулярных орбиталей (ММО) для описания химических связей между комплексообразователем и лигандами. Какие атомные орбитали (АО) участвуют в формировании сигма- и π -связей? Как можно определить число связывающих, разрыхляющих и несвязывающих молекулярных орбиталей (МО), которые могут сформироваться при образовании комплекса? Как учитывают вклад АО многоатомных лигандов в образование МО комплекса? Что представляет собой базовая

диаграмма МО для октаэдрических комплексов типа ML_6^{n+} и как она отражает расщепление орбиталей в соответствии с электронной конфигурацией $t_{2g}e_g$ и энергию расщепления Δ_o ? Как и каким образом влияют на величину Δ_o π -донорные и π -акцепторные лиганды? Как ММО объясняет положение лигандов в ряду, отражающем относительную силу поля лигандов?

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Общие указания. Уравнения реакций, протекающих в водных растворах, должны быть написаны в ионной и молекулярной формах, комплексные соединения должны быть названы в соответствии с систематической номенклатурой. Геометрию, магнитные свойства, окраску комплексных соединений необходимо объяснять на основе изученных теорий химической связи.

КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Опыт 1. Комплексное основание никеля

Получите осадок гидроксида никеля(II), внося в пробирку 3–4 капли раствора сульфата никеля и такой же объем раствора едкого натра. Полоской фильтровальной бумаги удалите жидкую фазу. К осадку добавьте 5–6 капель 25% раствора аммиака.

? Что происходит? Сравните окраску ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Напишите уравнения реакций: образования гидроксида никеля (II), взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести).

? Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обоснуйте.

Самостоятельно получите комплексные основания других металлов и объясните их свойства.

Опыт 2. Получение и исследование сульфата тетраамминмеди (II)

Поместите в две пробирки по 10 капель 0,5 М раствора сульфата меди и добавьте в одну из них 2 капли хлорида бария. На присутствие какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку внесите кусочек гранулированного олова и наблюдайте выделение на его поверхности красноватого налета меди.

Получите комплексное соединение меди, для чего поместите в пробирку 15–16 капель раствора сульфата меди и по каплям добавляйте 25 % раствор аммиака. Наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка основного сульфата меди и изменение цвета раствора при образовании комплексного сульфата тетраамминмеди (II). Полученный раствор разделите в две пробирки и проведите те же два опыта, которые были проделаны с раствором медного купороса.

 Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария? Выделяется ли медь на грануле олова? Есть ли различие в поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву?

Учитывая, что данные по молярной электропроводности раствора комплексного соединения указывают на диссоциацию его на 2 иона, напишите его координационную формулу и уравнение электролитической диссоциации.

Сравните устойчивость комплексных ионов при взаимодействии $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с цинком; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с магнием. По данным эксперимента сделайте вывод об устойчивости и реакционной способности комплексов.

АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Опыт 3. Получение тетраиодовисмутата (III) калия

В пробирку к 3—4 каплям раствора нитрата висмута прибавляйте по каплям раствор иодида калия до выпадения темного осадка иодида висмута. Растворите этот осадок в избытке раствора иодида калия.

 Каков цвет полученного раствора? Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов K^+ , I^- , Bi^{3+} ? Какой из этих ионов может быть комплексообразователем? С какими лигандами он мог образовать в данном растворе сложный ион? Дайте мотивированный ответ.

Зная, что состав полученного соединения выражается эмпирической формулой $KI \cdot BiI_3$, напишите его координационную формулу и выражение для полных констант устойчивости и нестойкости комплексного иона.

 Напишите уравнения реакций: образования иодида висмута, взаимодействия иодида висмута с избытком иодида калия, уравнение электролитической диссоциации полученного комплексного соединения.

Опыт 4. Получение гидроксокомплексов

В три пробирки поместите отдельно растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия и в каждую из них добавляйте по каплям раствор щелочи. Наблюдайте вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щелочи.

 Напишите уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксокомплексы, содержащие ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$ и $[Al(OH)_6]^{3-}$. Напишите выражения для полных констант устойчивости комплексов.

ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 5. Получение нейтральных комплексов железа(III)

В 3 пробирки внесите по 3 капли раствора хлорида железа (III). Одну оставьте в качестве контрольной. В две другие добавьте по 3 капли раствора щелочи. К образовавшемуся осадку в одну из них добавьте 12–15 капель 2 М щавелевой кислоты $COOH-COOH$, в другую – столько же 2 М лимонной (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновой) кислоты $(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$. В обе пробирки и в контрольную внесите по 1–2 капли 0,01 М раствора роданида калия, который образует с ионами Fe^{3+} ярко окрашенный роданид железа $Fe(SCN)_3$.

❓ Во всех ли пробирках наблюдается окрашивание?

При растворении гидроксида железа (III) в щавелевой и лимонной кислотах образуются внутрикомплексные соединения, в которых карбоксильные группы кислот присоединяются к комплексообразователю. Для оксалатного комплекса структурная формула представлена на рис. 6.

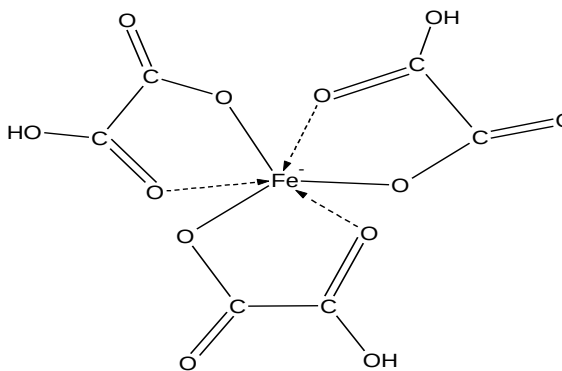


Рис. 6. Структура оксалатного комплекса железа (III)

❗ Напишите аналогично формулу лимоннокислого (цитратного) комплекса. Назовите соединения как обычные соли и как нейтральные комплексы.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА

Опыт 6. Взаимодействие гексацианоферрата(II) калия с солями меди и цинка

В две пробирки внесите по 4–5 капель раствора комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. В одну из пробирок добавьте такой же объём раствора сульфата меди(II), во вторую – раствор сульфата цинка.

❗ Отметьте цвет образовавшихся осадков. Напишите уравнения реакций. Используя справочные данные, докажите, что в данных реакциях комплексные ионы не разрушились.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

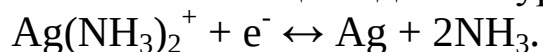
Опыт 7. Восстановление серебра из его комплексного соединения

Добавьте в пробирку к 5–6 каплям раствора нитрата серебра раствор хлорида натрия. Полученный осадок растворите в

25 %-м растворе аммиака. Опустите в раствор кусочек гранулированного цинка.

❓ Что наблюдается? Напишите уравнения: получения осадка хлорида серебра, его растворения в аммиаке с образованием комплекса серебра и взаимодействия полученного комплексного соединения с цинком. Какой ион является окислителем в последней реакции?

❗ Напишите уравнение электролитической диссоциации комплексного иона и ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции:



Опыт 8. Восстановление гексацианоферрата (III) калия

В пробирку внесите 8–10 капель 0,1 М раствора иодида калия, 6–8 капель 2 М раствора соляной кислоты и 5–6 капель бензола. Отметьте, что бензол остается бесцветным. Добавьте один микрошпатель кристаллов комплексной соли железа $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и перемешайте раствор стеклянной палочкой. По изменению окраски бензола убедитесь в выделении свободного йода. Напишите уравнение реакции взаимодействия гексацианоферрата (III) калия с иодидом калия, учитывая, что $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ переходит при этом в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Укажите окислитель и восстановитель. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Опыт 9. Окисление гексацианоферрата (II) калия

Поместите в пробирку 4–5 капель раствора перманганата калия, подкислите 2 М серной кислотой и добавьте по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора.

❗ Напишите уравнение реакции, учитывая, что комплекс железа (II) переходит в комплекс железа (III) с тем же координационным числом, а перманганат калия в кислой среде восстанавливается до сульфата марганца.

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ. РАЗРУШЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ

Опыт 10. Разрушение комплекса при разбавлении раствора

Внесите в пробирку 2 капли раствора нитрата серебра и добавляйте 0,1 М раствор иодида калия по каплям, встряхивая пробирку после каждого добавления.

 Почему растворяется выпавший вначале осадок иодида серебра? К получившемуся раствору добавьте 4–5 капель воды. Что наблюдается?

 Опишите наблюдаемые процессы. Напишите уравнения реакций: образования иодида серебра, его перехода в комплексное соединение, диссоциации комплексного иона, выражение константы нестойкости. Какое влияние оказывает разбавление раствора на диссоциацию комплексного иона?

Опыт 11. Сравнительная устойчивость роданидного комплекса кобальта в воде и в спирте

Получите в пробирке тетрароданокобальтат (II) аммония, добавляя к 2–3 каплям насыщенного раствора хлорида кобальта(II) 8–10 капель насыщенного раствора роданида калия. Наблюдайте появление лиловой окраски комплексного соединения. Разделите раствор на 2 пробирки; в одну из них добавьте амиловый спирт, в другую – 10 капель воды. Как изменяется окраска в каждой пробирке?

 Напишите уравнения реакций: образования комплексного соединения, его электролитической диссоциации и разложения комплексного иона. Напишите выражения для констант устойчивости и нестойкости комплексного иона.

 В воде или в спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее? Чем это объясняется?

Опыт 12. Влияние электронной конфигурации комплексообразователя на окраску комплекса

В сильно подкисленный раствор соединения титана (IV) внесите гранулу цинка. Объясните изменение окраски раствора, имея в виду, что соединение титана (IV) превращается в соединение титана (III).

Постройте энергетическую диаграмму орбиталей иона Ti^{3+} для комплекса $Ti(H_2O)_6^{3+}$. На какую орбиталь возможен переход электрона? Рассчитайте длину волны поглощаемого света, если электронный переход отвечает поглощению энергии $\Delta = 2,48$ эВ.

Опыт 13. Разрушение комплекса при осаждении комплексообразователя

В две пробирки с раствором сульфата меди добавьте: в одну раствор оксалата аммония, в другую – сульфида натрия. Напишите уравнения реакций и отметьте цвета выпавших осадков. В двух других пробирках получите комплексное соединение меди, добавив к 4–5 каплям 1 н. раствора $CuSO_4$ раствор аммиака до растворения выпадающего вначале осадка основной соли меди. Отметьте цвет полученного комплексного соединения. Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с аммиаком, учитывая, что координационное число меди по отношению к аммиаку равно четырем. Испытайте действие растворов оксалата аммония и сульфида аммония на полученный раствор комплексной соли меди.

 От действия какого реактива выпадает осадок? На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление этого осадка?

Добавьте в пробирку, где выпал осадок, еще 6–7 капель того же реактива. Для ускорения коагуляции поместите пробирку в водяную баню, нагретую до кипения. Сохранилась ли в растворе окраска комплекса меди?

 Напишите уравнения проделанных реакций, уравнение электролитической диссоциации комплексной соли меди и ее комплексного иона. Как влияет добавление $(NH_4)_2S$ на диссоциа-

цию комплексного иона? Сравните по таблице (в справочнике) произведение растворимости соответствующих солей меди и объясните, почему одна из них не выпадает в осадок из комплексного соединения.

Опыт 14. Двойные соли

В трех пробирках приготовьте раствор двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соли Мора), внеся в каждую по 6–8 капель воды и по одному микрошпателью соли. В одну пробирку к раствору соли Мора добавьте 5–6 капель раствора сульфида натрия, в другую – столько же раствора хлорида бария. Выпавший черный осадок представляет собой сульфид железа (II). Отметьте цвет осадков и напишите ионные уравнения реакций их образования.

 На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции?

В третью пробирку добавьте 7–8 капель 2 М раствора едкого натра и, укрепив в штативе, опустите ее в водяную баню, нагретую почти до кипения. Подержите над пробиркой красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски лакмуса и по запаху определите, какой газ выделяется из пробирки.

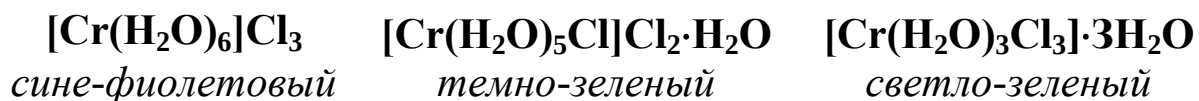
 На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывает эта реакция? Учитывая результаты опыта, напишите уравнение электролитической диссоциации соли Мора.

 Проверьте действием раствора сульфида аммония, обнаруживаются ли ионы Fe^{2+} в растворе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

 Наблюдается ли выпадение черного осадка FeS ? Почему? Чем отличается электролитическая диссоциация двойной соли от диссоциации соли, содержащей устойчивый комплексный ион?

Опыт 15. Гидратная изомерия аквакомплексов хрома (III)

Хлорид хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образует изомеры различного цвета:



В растворах все три изомера находятся в равновесии, состояние которого зависит от различных факторов, в частности, сильно зависит от температуры.

В две пробирки поместите по несколько кристалликов хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и по 10 капель воды. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, вторую – нагрейте на кипящей микробане и наблюдайте изменение окраски.

 Какой изомер аквакомплекса хрома (III) преимущественно устойчив при комнатной температуре? При высокой температуре?

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ

1. Изучение обмена молекул воды в комплексе хлорида гексааквахрома (III) на хлорид ионы.
2. Определение термодинамических характеристик процесса комплексообразования в растворах.
3. Определение состава и константы устойчивости комплексных соединений методом изомольных серий.
4. Влияние комплексообразования на контактное вытеснение меди металлами из растворов солей.
5. Влияние лигандов на напряжение гальванического элемента.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Сколько граммов сульфата тетраамминмеди (II) получится при взаимодействии 10 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с 0,02 л 20%-го раствора аммиака (плотность 0,923 г/мл)?

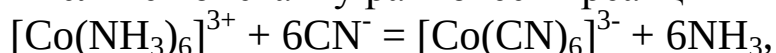
2. Будет ли выпадать осадок хлорида серебра при смешении равных объёмов 0,02 М растворов хлорида калия и нитрата диамминсеребра? Ответ подтвердите расчетом.

3. Используя явление *транс*-влияния лигандов в комплексных соединениях платины (II), составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить *транс*-K[Pt(NH₃)(CN)Cl₂], *цис*-[Pt(H₂O)₂Cl₂], *транс*-[Pt(H₂O)(NO₂)Cl₂], если исходным веществом является тетрахло-ро-(II)платинат калия.

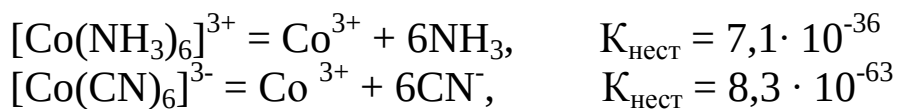
4. Роданид хрома образует с аммиаком соединения Cr(SCN)₃·4NH₃, Cr(SCN)₃·3NH₃, Cr(SCN)₃·5NH₃. Хлорид железа (III) связывает 1/3 содержащегося в первом соединении роданид-иона и 2/3 содержащегося в третьем соединении. При добавлении FeCl₃ к раствору второй соли характерного кроваво-красного окрашивания не появляется. Измерение электрической проводимости растворов этих соединений показывает, что первое соединение в водном растворе распадается на два иона, а третье – на три. Раствор второго соединения электрического тока не проводит. Изобразите координационные формулы этих соединений. Напишите уравнения диссоциации этих солей.

5. Сколько ионов цинка находится в 0,5 л 0,05 М K₂[Zn(CN)₄], содержащем 0,05 моль KCN? Степень диссоциации KCN равна 85 %, K_{нест} [Zn(CN)₄]²⁻, равна 1,0·10⁻¹⁶.

6. Вычислите константу равновесия реакции



если



Определите концентрации ионов и молекул NH₃ в системе, образованной смешением равных объёмов 0,01 М растворов [Co(NH₃)₆]Cl₃ и KCN.

7. Ступенчатые константы нестойкости комплексного иона [Cu(NH₃)₄]²⁺ равны K₁ = 7,2 · 10⁻³, K₂ = 1,3 · 10⁻³, K₃ = 3,2 · 10⁻⁴, K₄ = 7,1 · 10⁻⁵:

а) напишите уравнения реакций ступенчатой диссоциации и отвечающие им выражения констант равновесия. Объясните, изменяется ли координационное число меди при диссоциации ком-

плексного иона. Напишите уравнения реакций в более строгом виде (с участием молекул воды). Почему они не используются?

б) рассчитайте общую константу нестойкости;

в) рассчитайте общую и ступенчатые константы устойчивости комплексного иона;

г) предложите способ расчета концентраций всех ионов и частиц в растворе комплексной соли и проверьте ваше предложение расчетом;

д) перечислите случаи использования общей и ступенчатых констант нестойкости комплексного иона.

8. Величина энергии расщепления в поле молекул воды d-уровней в ионе $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ равна 7800 см^{-1} . Магнитные свойства иона отвечают пяти неспаренным электронам. Изобразите диаграмму уровней и вычислите энергию перехода $t_{2g} - e_g$. Какую окраску следует ожидать для иона Mn^{2+} в водных растворах?

9. При пропускании сернистого газа через водный раствор дихромата калия, содержащий избыток кислого фторида калия KHF_2 , образуется гексафторохромат (III) калия. Напишите уравнение реакции получения этого комплекса. Какая комплексная частица образуется в подобной реакции в отсутствие фторид-ионов? Аналогичные по составу фторидные комплексы образуют железо (III) и кобальт (III). Изобразите распределение электронов на 3d-орбиталях центральных ионов с позиции ТКП и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем. На основании этих данных оцените изменение термодинамической устойчивости в ряду фторидных комплексов ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , учитывая, что энергии расщепления октаэдрическим полем этих комплексов равны 181, 141 и 155 кДж/моль соответственно.

Проанализируйте полученные результаты и ответьте на следующие вопросы:

а) как изменяются магнитные моменты в ряду фторидных комплексов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} (ответ подтвердите расчетом);

б) как изменится параметр расщепления кристаллическим полем в ряду октаэдрических фторо-, аква- и цианокомплексов хрома (III)? (ответ поясните).

10. Известно, что ΔG° реакции окисления 1 моля Fe до Fe(II) в среде ионов CN^- на 117 кДж меньше, чем ΔG° реакции окисления Fe до Fe(II) в среде $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

- а) напишите уравнение реакции окисления;
- б) объясните, почему отличаются значения $\Delta_r G^\circ$ этих реакций;
- в) оцените, во сколько раз константа устойчивости оксалатного комплекса меньше, чем цианидного;
- г) объясните разницу в термодинамической устойчивости этих комплексов с точки зрения ТКП.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	16
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	25
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	37
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	79

Учебное издание

ОБЩАЯ ХИМИЯ.
ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Лабораторный практикум

К о с т ы р и н а Татьяна Васильевна

С т о р о ж е н к о Татьяна Пантелеймоновна

В о л ы н к и н Виталий Анатольевич

Подписано в печать 02.09.2016. Печать цифровая.
Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Уч. изд. л. 6,1. Заказ № . Тираж 100 экз.

Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Издательско-полиграфический центр
Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.