

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

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Составители

А. А. Бобровникова, Э. С. Татарина

ХИМИЯ

**Методические указания к лабораторным занятиям
для студентов всех специальностей и направлений
бакалавриата всех форм обучения**

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления
18.03.01 «Химическая технология»
в качестве электронного издания для использования
в учебном процессе

Кемерово 2017

Рецензенты

Ченская Валентина Васильевна – к.х.н., доцент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов.

Пучков Сергей Вениаминович – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой технологии органических веществ и нефтехимии, председатель методической комиссии подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология».

Бобровникова Алена Александровна. Химия: методические указания к лабораторным занятиям [Электронный ресурс]: для студентов всех специальностей и направлений бакалавриата всех форм обучения / сост.: А. А. Бобровникова, Э. С. Татарина; КузГТУ. – Кемерово, 2017. – Систем. требования: Pentium IV; ОЗУ 8 Мб; Windows XP; мышь. – Загл. с экрана.

Электронное издание содержит перечень методических указаний по выполнению лабораторных работ по темам: техника безопасности; правила работы в химической лаборатории; измерение термодинамических характеристик химических процессов; кинетика химических реакций; химическое равновесие; приготовление растворов; окислительно-восстановительные процессы; электродные потенциалы, гальванические элементы; электролиз; коррозия металлов; химические свойства металлов.

В настоящем электронном издании представлена база тестовых заданий.

© КузГТУ, 2017
© Бобровникова А. А.,
Татарина Э.С.
составление, 2017

Оглавление

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории.....	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 Измерение термодинамических характеристик химических процессов.....	15
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 Кинетика химических реакций. Химическое равновесие.....	26
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТЫ № 4 Приготовление растворов.....	36
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5.....	50
5.1 окислительно-восстановительные процессы.....	503
5.2. Гальванические элементы	61
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Электролиз водных растворов. Коррозия металлов ..	69
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 Химические свойства металлов.....	84
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 Химические свойства и соединения элементов IV а - группы периодической системы	97
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 Химические свойства серы и ее соединений	12929

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории

1. Общие указания к выполнению лабораторных работ

Лабораторные занятия должны помочь студентам усвоить законы и теоретические положения химии, уяснить влияние различных условий на течение химических процессов, ознакомиться со свойствами наиболее важных элементов и их соединений.

Лабораторные работы приносят пользу лишь в том случае, если выполняются сознательно, не механически.

Поэтому перед каждым лабораторным занятием студент должен быть теоретически подготовлен. С целью проверки знаний и готовности студентов к практическим работам в начале занятия проводится их опрос. Для выполнения лабораторных работ студенты объединяются в бригады по два человека; состав бригады сохраняется на все время выполнения практикума.

Если нет специальных указаний преподавателя, опыты должны проводиться в точном соответствии с их описанием в данном руководстве.

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

Лабораторный журнал

Результаты наблюдений студент должен записать сразу же после каждого опыта в специальную тетрадь (лабораторный журнал).

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

В лабораторном журнале необходимо записать:

- 1) условия, при которых производится опыт;
- 2) наблюдения (образование осадка, изменение цвета раствора или осадка, выделение или поглощение теплоты, газообразование и т. д.);
- 3) уравнения происходящих реакций;
- 4) расчеты и выводы.

В случае работы с прибором следует нарисовать его схему.

Итоги выполнения лабораторных работ

Выполненные лабораторные работы защищаются студентом в сроки, указанные преподавателем. К защите студенты предъявляют полностью оформленный лабораторный журнал.

Защита лабораторных работ проводится в форме беседы. Студенты, защищающие работу должны:

- уметь изложить технику опытов;
- уметь дать теоретическое объяснение результатов опытов;
- предъявить результаты выполненного самостоятельного задания.

Студенты, выполнившие и защитившие все плановые лабораторные работы, получают зачет или допуск на экзамен.

2. Техника безопасности

Изучите каждый пункт правил работы в химической лаборатории и строго соблюдайте их. Это необходимо для обеспечения безопасности вашей работы.

1. Выполняйте лишь те опыты, которые описаны в методических указаниях. Запрещается проводить посторонние опыты. Все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами проводите в вытяжном шкафу (под тягой).
2. Химические вещества для опытов берите в количествах, указанных в инструкции. Твердые вещества отбирайте с помощью ложечки или стеклянной лопаточкой, а жидкость – пипетками. **Не берите вещества руками.**
3. Правильно обращайтесь со спиртовкой и другими нагревательными приборами. Помните, как зажигать и гасить пламя спиртовки. Экономьте электроэнергию, спирт.
4. При нагревании жидкости направляйте отверстие пробирки в сторону от себя и соседей, так как жидкость может выплеснуться из пробирки. Не нагревайте пробирку выше уровня жидкости – это может вызвать ее растрескивание.
5. Нагревание пробирки, в которой содержится жидкость, или твердое вещество, или то и другое вместе, начинайте со слабого прогревания всей пробирки (2–3 движениями пламени), а затем пламя переместите в то место, где находится вещество. Такой прием уменьшает возможность растрескивания пробирки или выброса жидкости.
6. Не заглядывайте в нагреваемый сосуд, пробирку, так как возможен выброс горячей массы.
7. Не меняйте пипетки с пробками от различных склянок. Не набирайте одной пипеткой растворы различных веществ.

8. Не выливайте излишек реактива из пробирки в склянку, из которой он взят.
9. Не пробуйте вещества на вкус. Помните: многие вещества ядовиты.
11. При определении вещества по запаху не наклоняйтесь над горлом сосуда, не вдыхайте пары и газы полной грудью.
12. Запрещается выливать в раковину растворы кислот и щелочей, отходы соединений серебра, свинца, бария, растворы органических веществ и др. Сливайте их только в специальные банки – сливы.
13. Осторожно обращайтесь с растворами кислот и щелочей: они могут вызвать ожоги, порчу одежды. В случае попадания капель этих растворов на стол, одежду или руки немедленно смойте их водой и сообщите преподавателю.
14. В случае порезов и ожогов или других повреждений немедленно сообщите преподавателю.
15. Во время работы соблюдайте осторожность, чистоту рабочего места и тишину. Помните, что невнимательность, поспешность, небрежность могут привести к нарушению правил безопасности, к несчастным случаям.
16. Мытье посуды. Перед началом работы следует проверить ее на чистоту. После окончания работы надо тщательно вымыть посуду и поставить на место. Механические загрязнения удаляйте с помощью ерша или стеклянной палочки с резиновым наконечником. После удаления механических загрязнений посуду промойте водопроводной водой и ополосните дистиллированной водой.
17. Прежде чем приступить к работе, проверьте, все ли необходимое для выполнения опытов имеется на вашем столе. Запрещается брать посуду, реактивы с других столов.
18. Для тушения пожара в химической лаборатории используйте углекислотные огнетушители, песок, воду, листовой асбест, войлок.
19. При возникновении очага возгорания необходимо обесточить рабочее место и гасить огонь средствами пожаротушения в зависимости от природы очага:
 - воспламеняющиеся горючие жидкости **нельзя** гасить водой, для тушения применяйте песок или лист асбеста;
 - горящие щелочные металлы **нельзя** гасить углекислотой или водой, для ликвидации возгорания применяйте сухой песок.
20. При невозможности ликвидации очага возгорания собственными силами следует без промедления вызвать пожарную команду.

Оказание помощи при несчастных случаях

В любой химической лаборатории по правилам техники безопасности должна находиться медицинская аптечка с набором лекарств, необходимых для оказания первой медицинской помощи. Если повреждение легкое

(порезы стеклом, химические или термические ожоги), пострадавшему оказывается помощь сотрудниками лаборатории. В серьезных случаях травмирования необходимо после оказания первой помощи срочно вызвать врача.

При порезах стеклом из раны удаляют осколки, промывают ее раствором перманганата калия, пероксида водорода или спиртом, края обрабатывают спиртовым раствором йода. Затем накладывают повязку из бинта.

При ожогах кожи концентрированными растворами кислот место ожога промывают большим количеством **холодной** воды или 2 %-м раствором гидрокарбоната натрия (сода). Затем накладывают повязку из ваты, смоченной 3 %-м раствором перманганата калия.

Если на кожу попала концентрированная щелочь, место ожога промывают большим количеством холодной воды или 2 %-м раствором уксусной кислоты, после чего накладывают такую же повязку как при ожоге концентрированными растворами кислот.

При попадании капель кислоты или щелочи на слизистую оболочку глаза необходимо сразу же промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего закапать 1–2 капли касторового масла и обратиться к окулисту.

При термическом ожоге пострадавший участок кожи смачивают 3 %-м раствором перманганата калия, а затем накладывают повязку с мазью от ожогов.

3. Оборудование и химическая посуда, применяемые в лабораторной технике

Оборудование

Химическая посуда и лабораторные приборы делятся на предметы общего и специального назначения.

К группе общего назначения относятся те предметы, без которых нельзя провести большинство работ. Такими являются: спиртовки, штативы, пробирки и др.

К группе специального назначения относятся те предметы, которые употребляются для одной какой-либо цели, например: аппарат Киппа (прибор для получения газа), приборы для определения температуры кипения и плавления и др.

Спиртовка

На рис. 1 изображена **спиртовка**. Изучите ее устройство. Диск с трубкой должен плотно прикрывать отверстие резервуара спиртовки: иначе во время работы может воспламениться спирт. Помните: если не пользуетесь спиртовкой, она должна быть закрыта колпачком во избежание испарения

спирта через фитиль.

Зажигайте спиртовку только спичкой. Пламя спиртовки гасите только колпачком.

Для того чтобы правильно нагревать, например пробирку, нужно знать строение пламени (рис. 2).

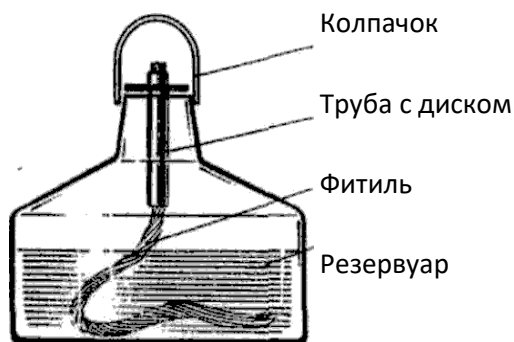


Рис. 1. Спиртовка



Рис. 2. Строение пламени

Выясните, какой частью пламени следует пользоваться при нагревании. Заметьте темную часть пламени у фитиля, а по краям и вверху – яркое пламя.

Если внесёте в верхнюю часть пламени лучинку, то она быстро загорается. В нижней части пламени лучинка обугливается только в местах, которые находились по краям пламени (рис. 3).

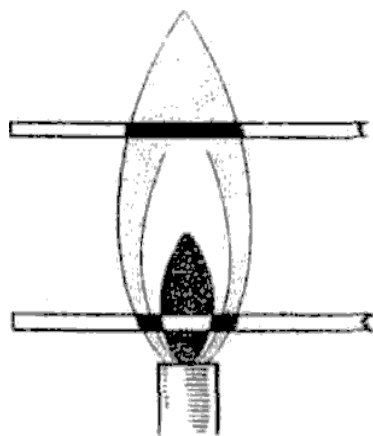


Рис. 3. Обугливание лучинки

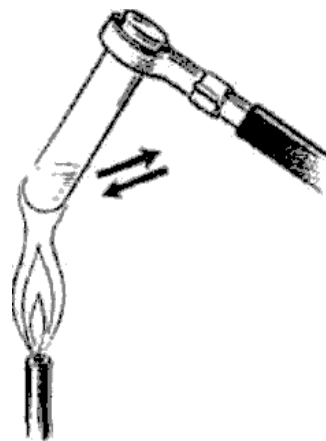


Рис. 4. Нагревание пробирки в различных частях пламени с помощью держателя

Таким образом, нагревание необходимо проводить только в верхней части пламени: оно оптимально горячее (рис. 4).

Нагревательные приборы

В лабораторной практике, кроме спиртовки, в качестве нагревательного прибора используют **электроплитку, песчаную и водяную бани**. На водяных банях реагенты нагревают до температуры, не превышающей 100 °С, на песчаных – до 300 °С.

Металлический штатив

Металлический штатив (рис. 5), служащий для укрепления приборов и пробирок.

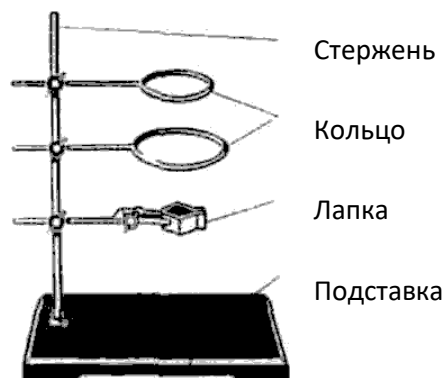


Рис. 5. Металлический штатив

Эксикатор

Эксикатор – прибор, необходимый для медленного высушивания и сохранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха.



Рис. 6. Эксикатор:

- 1 – крышка;
- 2 – собственно эксикатор;
- 3 – фарфоровая вкладка;
- 4 – осушающий агент

Внутри эксикатора, на дно верхней части эксикатора, над нижней конусообразной частью, обычно кладут фарфоровую вкладку.

Эксикаторы очень часто приходится переносить с места на место, и при этом часто крышка соскальзывает и разбивается. Поэтому при переноске эксикатора обязательно нужно придерживать крышку (рис. 7).



Рис. 7. Положение рук при переноске эксикатора

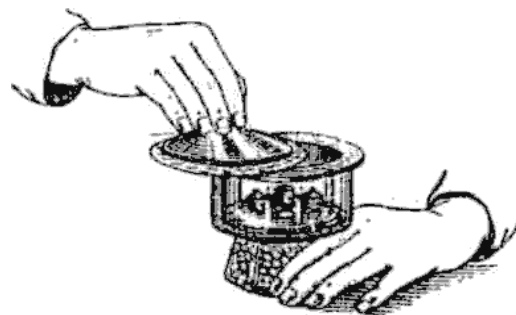


Рис. 8. Открывание эксикатора

Если в эксикатор ставят горячие тигли, то вследствие нагревания воздуха крышка иногда приподнимается, при этом она может соскользнуть и разбиться. Поэтому, поместив горячий тигель в эксикатор и накрыв его крышкой, некоторое время двигают крышку вправо и влево. При остывании тигля внутри эксикатора создается небольшой вакуум, и крышка держится очень плотно. Чтобы открыть эксикатор, нужно сдвинуть ее в сторону, после чего она легко снимается (рис. 8).

При работе с эксикатором необходимо следить, чтобы притертые части крышки и самого эксикатора всегда были слегка смазаны вазелином или другой смазкой.

Весы и правила взвешивания на технохимических весах

В лабораторной практике пользуются **технохимическими весами**, для аналитических целей (анализа веществ) пользуются специальными более точными весами (точность взвешивания $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ г). Технохимические весы позволяют взвешивать с точностью 10^{-2} г. Технохимические весы (рис. 9) обычно помещают непосредственно в лаборатории. Весы смонтированы на подставке, имеющей установочные винты **2**, с помощью которых весы устанавливают горизонтально, по отвесу **1**. Главной частью весов является колонка с коромыслом **5** и чашками **4** для взвешивания. На коромысле **5** имеются три трехгранные призмы и два регулировочных винта **6**. Одна из призм находится посередине коромысла, ребро ее опирается на колонку.

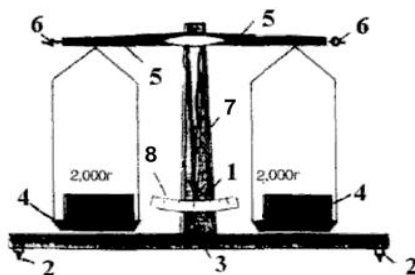


Рис. 9. Технохимические весы: 1 – отвес; 2 – установочные винты; 3 – арретир; 4 – чашки; 5 – коромысло; 6 – регулировочные винты; 7 – стрелка; 8 – шкала

Две другие призмы находятся на концах коромысла, на них подвешиваются чашки весов. Чтобы центральная призма не скашивалась, в нерабочем состоянии коромысло с чашками поднимают с нее специальным приспособлением – арретиром **3**.

Устанавливают и уравнивают весы лаборанты. Около весов должна находиться закрепленная за ними коробочка с разновесом и пинцетом.

Правила взвешивания на теххимических весах

1. Весы нельзя переносить с места на место.
2. Обращаться с весами надо очень аккуратно.
3. В начале работы следует проверить:
 - а) по отвесу – горизонтально ли стоят весы; неправильность положения устраняется с помощью установочных винтов;
 - б) по отклонению стрелки от середины шкалы;
 - в) в обе стороны во время качания при открытом арретире – находятся ли весы в равновесии. Открывать и закрывать арретир всегда следует медленным и плавным движением, а не рывком. При открытом арретире стрелка исправных весов будет все время колебаться. Совершенно недопустимо успокаивать ее рукой и подводить к нулевому делению. Для нахождения нулевой точки весов разность отклонений стрелки в ту и другую сторону от середины шкалы делят пополам. Если нулевая точка отстоит более чем на 1,5 деления от середины шкалы, весы следует отрегулировать осторожным вращением поворотных грузиков **6**.
4. На чашки весов нельзя ставить горячие или грязные предметы. Никакие вещества нельзя взвешивать непосредственно на чашке весов. Сначала взвешивают пустой сосуд, потом взвешивают его с веществом и по разности находят массу вещества. Небольшие количества негигроскопичных веществ можно взвешивать на часовом стекле или листе гладкой бумаги.
5. Класть на весы разновесы и взвешиваемые предметы, а также снимать их с чашек можно только при арретированных весах.
6. Взвешиваемый предмет надо класть на левую чашку весов, а разновесы – на правую и никогда не класть разновесы на чашку весов рядом со взвешиваемым предметом.
7. Разновесы следует брать только пинцетом; они должны находиться или на чашке весов, или на своих местах в коробке, которую нужно тут же закрывать.
8. Для одной работы все взвешивания должны производиться на одних и тех же весах и одними и теми же разновесами. Пользуясь набором разновесов (гирьками от 100 до 1 г и пластинами от 500 до 10 мг), можно составить любую массу от 0,010 до 211,010 г.
9. При взвешивании следует брать разновесы, начиная с большего и постепенно переходя к меньшему. На правую чашку весов ставят гирьку боль-

шей массы, чем предполагаемая масса предмета. Слегка приоткрывая арретир, смотрят, действительно ли масса гири превышает массу предмета. Если это так, то, закрыв арретир, снимают гирьку, переносят ее в коробку, а на весы ставят следующую гирьку – меньшей массы предмета. Вновь приоткрывают арретир, если масса гирьки опять велика, ее снова заменяют меньшей, если мала – добавляют следующую за ней разновеску. Эту операцию повторяют, не пропуская ни одной гирьки, до тех пор, пока предмет не будет уравновешен. Когда масса гирь начинает приближаться к массе предмета, арретир открывают полностью, и наблюдают за качаниями стрелки.

10. Когда равновесие достигнуто, нужно закрыть арретир и записать массу предмета. Здесь следует быть особо внимательным, чтобы не допустить ошибок.

11. Порядок записи результатов взвешивания следующий: записывают цену всех положенных на весы разновесов по пустым гнездам в коробке, а затем запись проверяют по разновесам на чашке весов. После этого суммируют массы, разновесы убирают в коробку.

12. После окончания взвешивания весы должны оставаться чистыми и в полном порядке.

Тара для взвешивания

При взвешивании на аналитических весах взвешиваемое вещество обязательно должно находиться в какой-либо таре: часовом стекле, стакане, тигле, бюксе (рис. 10), чашке Петри (рис. 11), чашке Коха (рис. 12) или на кальке.



Рис. 10. Бюксы



Рис. 11. Чашки Петри



Рис. 12. Чашки Коха

Посуда

Стеклянная посуда

Химическая посуда тонко- и толстостенная изготавливается из стекла различных марок. Нагревать можно только тонкостенную посуду.

Пробирки используют обычно для проведения в них качественных реак-

ций.

Стаканы – для приготовления растворов и проведения химических реакций как при комнатной температуре, так и при нагревании. Причем термостойкие стаканы, в которых можно нагревать и кипятить вещества, имеют специальный знак в виде матового кружка.

Колбы плоскодонные – для приготовления и хранения растворов

Колбы круглодонные наиболее часто используют для проведения синтезов.

Воронки предназначены для переливания жидкости.

Часовые стекла используют для накрывания стаканов при проведении синтезов, на них высыпают полученное при синтезе вещество для высушивания на воздухе.

Мерная посуда

Мерной называют посуду, применяемую для измерения объема жидкости.

Мерные цилиндры – стеклянные толстостенные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах (рис. 13). Они бывают самой разнообразной ёмкости: от 5–10 мл до 1 л и больше. Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления (рис. 14). Иногда встречаются цилиндры, снабженные притертыми пробками. Обычно их применяют при специальных работах.

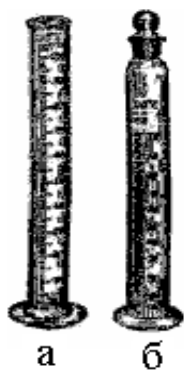


Рис. 13. Мерные цилиндры:
а – обыкновенный;
б – с притертой пробкой

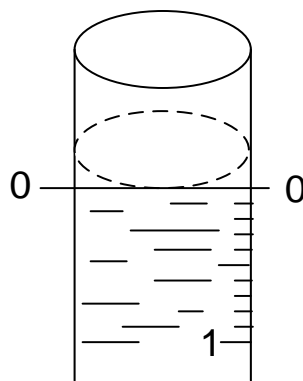


Рис. 14. Определение объема жидкости по низу мениска.

Пипетки служат для точного отмеривания определенного объема жидкости. Пипетки представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посередине. Нижний конец пипетки слегка оттянут, его диаметр около 1 мм.

Пипетки бывают емкостью от 1 до 100 мл, в верхней части их имеется

метка, до которой набирают жидкости. Широко применяют также градуированные пипетки различной емкости, на наружной стенке которых нанесены деления.

Для наполнения пипетки нижний конец ее опускают в жидкость и втягивают последнюю при помощи груши. Проводя засасывание, нужно следить, чтобы кончик пипетки все время находился в жидкости. Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами. Очень полезно указательный палец слегка увлажнить, так как влажный палец более плотно закрывает пипетку.

Когда пипетка наполнена, ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость будет медленно вытекать из пипетки; как только нижний мениск жидкости окажется на одном уровне с меткой, палец снова прижимают (рис. 15).

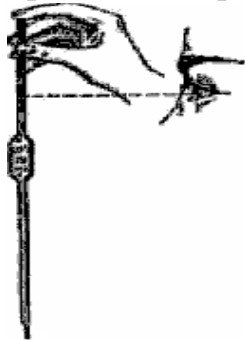


Рис. 15. Положение пипетки при установлении мениска на уровне метки



Рис. 16. Выливание раствора из пипетки

Если на конце пипетки после этого будет висеть капля, ее следует осторожно удалить. Введя пипетку в сосуд, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке сосуда (рис. 16). После того как жидкость вытечет, пипетку держат в течение еще 5 секунд (считая до 5) прислоненной к стенке сосуда, слегка поворачивая вокруг оси, после чего удаляют пипетку, не обращая внимания на оставшуюся в ней жидкость.

Фарфоровая посуда

Ассортимент фарфоровой посуды, применяемой в обычных лабораториях, не так многочислен, как стеклянной. Фарфоровая посуда имеет ряд преимуществ перед стеклянной: она более прочная, не боится сильного нагревания, в нее можно наливать горячие жидкости. Недостатком изделий из фарфора является то, что они тяжелы, непрозрачны и значительно дороже

стеклянных.

Наиболее часто в лаборатории применяются:

Стаканы – тех же видов и емкостей, что и стеклянные (рис. 17).

Выпарительные чашки (рис. 18) широко применяются в лабораториях. Они бывают самых разнообразных емкостей, с диаметром от 3–4 до 50 см и больше.

Внутри они обязательно покрыты глазурью. Чашки служат для выпаривания растворов. Хотя фарфоровые чашки можно нагревать и на голем пламени, но при выпаривании следует применять асбестированные сетки или водяные бани, так как нагревание в этом случае равномернее.



Рис. 17. Набор фарфоровых стаканов

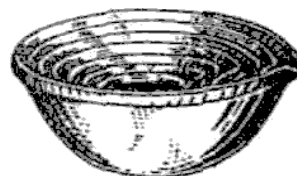


Рис. 18. Набор фарфоровых выпарительных чашек

Ступки применяют для размельчения твердых веществ (рис. 19).

Тигли (рис. 20) – фарфоровые сосуды с фарфоровыми крышками. В тиглях прокаливают разного рода вещества.

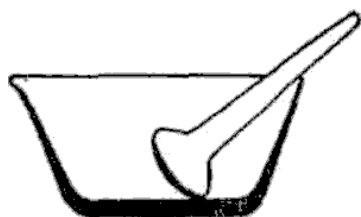


Рис. 19. Ступка с пестиком



Рис. 20. Фарфоровый тигель

В данных методических указаниях представлены наиболее применимые в лабораторной практике оборудование и химическая посуда.

Не исключена возможность применения и некоторой другой посуды и оборудования, описание которых вы найдете в соответствующей литературе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Измерение термодинамических характеристик химических процессов

1. Цель работы

Ознакомиться с основными понятиями термодинамики, определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и выполнить индивидуальное задание, выданное преподавателем.

2. Общие положения

Химическая термодинамика – раздел химии, который изучает энергетические эффекты и направление химических процессов, возможность или невозможность их самопроизвольного протекания в системе.

При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы. Основными термодинамическими параметрами состояния системы являются: давление p , объём V , температура T и концентрация c . При изменении одного из параметров меняется и состояние системы.

Термодинамические свойства системы выражают с помощью термодинамических функций, называемых характеристическими. Их значение определяется термодинамическими параметрами состояния и не зависит от способа (пути) достижения данного состояния. Характеристические функции – величины удельные, они зависят от количества или массы вещества, поэтому их относят к одному молю или грамму вещества.

Состояние системы описывают набором четырёх характеристических функций: внутренней энергии U , энтальпии H , энтропии S и энергии Гиббса G . Изменение состояния системы в ходе процесса оценивают по изменению этих функций от начального (X_1) до конечного (X_2) значений и выражают через ΔX .

Энергия, которая заключена в системе (в любом теле независимо от его агрегатного состояния) и складывается из кинетической, потенциальной и других видов энергии всех частиц, составляющих данную систему, кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии её положения, называется **внутренней энергией U** . Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Как и любую энергию, внутреннюю энергию нельзя измерить. Однако, можно определить её изменение ΔU при переходе системы из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение ΔU положительно ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью теплоты и работы, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты Q и работы W .

Теплота представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передаётся менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой под действием тех или иных сил (например, гравитационных) за счёт переноса вещества.

Теплота Q не является функцией состояния, но в различных процессах она связана с функциями состояния. Величина работы W зависит от вида процесса и поэтому функцией состояния системы также не является. Если единственным видом работы системы является расширение идеального газа, то $W = p \cdot \Delta V$.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, количеством теплоты и работой выражает первый закон термодинамики: **количество теплоты, поглощённое системой, расходуется на увеличение внутренней энергии и совершение работы против внешних сил:**

$$Q = \Delta U + W.$$

Процессы, протекающие с выделением теплоты и соответствующим уменьшением внутренней энергии, называют экзотермическими, идущие с поглощением теплоты и увеличением внутренней энергии, называют эндотермическими.

При изохорном процессе работа расширения не производится, и вся подводимая теплота (Q_v) идёт на изменение внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U.$$

При изотермическом процессе изменения внутренней энергии не происходит, и вся подводимая теплота (Q_T) идёт на совершение работы расширения:

$$Q_T = p \cdot \Delta V.$$

При адиабатном процессе теплообмен не происходит ($Q = 0$), и работа совершается за счёт убыли внутренней энергии системы:

$$\Delta U = -W.$$

При изобарном процессе изменяется и внутренняя энергия системы, и совершается работа расширения:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Обозначив $H = U + pV$, получим $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, т. е. подводимая теплота (Q_p) идёт на изменение энтальпии системы.

Энтальпия H – функция состояния системы, отвечающая тепловому (энергетическому) эффекту реакции в изобарных условиях. Если реакция протекает с выделением теплоты (экзотермический эффект), то изменение энтальпии отрицательно ($\Delta H < 0$), в противном случае (эндотермический эффект) оно положительно ($\Delta H > 0$).

Поскольку большинство химических реакций протекают при постоянном давлении, то чаще всего тепловой эффект процесса выражают через изменение энтальпии системы. Уравнения процессов, в которых указаны полная схема превращения, агрегатные состояния веществ и соответствующий тепловой эффект, называют термохимическими.

Тепловой эффект относят к определенным условиям. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии ($p = 101325$ Па и $T = 298$ К), то тепловой эффект процесса называют стандартной энтальпией реакции ΔH°_{298} :



В основе термохимических расчётов лежит закон Г. И. Гесса: **тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объёме (Q_v) или при постоянном давлении (Q_p), зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.** Это частный случай первого закона термодинамики, рамки действия которого ограничены изобарно-изотермическими ($p, T = \text{const}$) и изохорно-изотермическими ($V, T = \text{const}$) процессами.

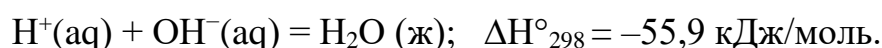
Как следствие из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции $\Delta H_{\text{х.р.}}$ определяют по разности суммы энтальпий образования конечных продуктов и суммы энтальпий образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta H_{\text{f}}(\text{прод.}) - \sum n_{\text{исх.}} \cdot \Delta H_{\text{f}}(\text{исх.}),$$

где $n_{\text{прод.}}$ и $n_{\text{исх.}}$ – количество вещества продуктов и исходных веществ, моль; $\Delta H_{\text{f}}(\text{прод.})$ и $\Delta H_{\text{f}}(\text{исх.})$ – энтальпия образования продуктов и исходных веществ, кДж/моль. Стандартные энтальпии образования веществ $\Delta H^\circ_{\text{f},298}$ приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

По известным значениям энтальпий химических реакций можно рассчитать энтальпию растворения и сольватации, энергию химической связи, энергию кристаллической решётки, энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию ионизации атомов, энергию сродства к электрону, тепловые эффекты фазовых и полиморфных превращений, теплотворную способность топлива, калорийность пищи и др.

Теплота нейтрализации. Нейтрализация 1 моль эквивалентов любой сильной кислоты сильным основанием в достаточно разбавленном растворе сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процессу – образованию 1 моль жидкой воды из гидратированных ионов H^+ и OH^- по уравнению



При нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот протекают одновременно два процесса: диссоциация слабого электролита и процесс нейтрализации. Поэтому наблюдаемый тепловой эффект оказывается больше или меньше теплового эффекта образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ на величину энтальпии диссоциации слабого электролита.

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в изолированной системе (не обменивающейся с окружающей средой ни энергией, ни веществом) является изменение энтропии.

Энтропия S – термодинамическая функция, являющаяся мерой хаотичности движения в системе, мерой молекулярного беспорядка. Изменение энтропии при самопроизвольном протекании реакции в изолированной системе всегда положительно ($\Delta S > 0$), в противном случае ($\Delta S < 0$) протекание реакции невозможно. Величину ΔS называют энтропией химической реакции, в стандартных условиях её обозначают ΔS°_{298} и выражают в джоулях на кельвин.

Изменение энтропии в химической реакции определяют, как и изменение энтальпии, по разности суммы энтропий конечных продуктов и суммы энтропий исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot S_{(\text{прод.})} - \sum n_{\text{исх.}} \cdot S_{(\text{исх.})},$$

где $S(\text{прод.})$ и $S(\text{исх.})$ – энтропия продуктов и исходных веществ, Дж/(моль·К). Стандартные энтропии веществ S°_{298} приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

Согласно второму закону термодинамики, **в изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии системы.** Второй закон термодинамики имеет статистиче-

ский характер и справедлив лишь для систем, состоящих из очень большого числа частиц.

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в неизолированной системе (обменивающейся с окружающей средой только энергией (закрытая система) или энергией и веществом (открытая система)) при $p, T = \text{const}$ является изменение энергии Гиббса.

Энергия Гиббса G – термодинамическая функция, равная максимальной работе, которую может самопроизвольно совершить система при равновесном ведении процесса в изобарно-изотермических условиях. Это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу.

Величина энергии Гиббса равна разности энтальпии системы и произведения термодинамической температуры на энтропию системы:

$$G = H - T \cdot S.$$

Изменение энергии Гиббса при самопроизвольном протекании химической реакции в неизолированной системе всегда отрицательно ($\Delta G_{p,T} < 0$), в противном случае ($\Delta G_{p,T} > 0$) реакция термодинамически невозможна. Величину ΔG называют энергией Гиббса реакции. Её рассчитывают по разности энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T \cdot \Delta S$) факторов:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса в химической реакции определяют, как и изменение энтальпии, по разности суммы энергий Гиббса образования конечных продуктов и суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_{f(\text{прод.})} - \sum n_{\text{исх.}} \cdot \Delta G_{f(\text{исх.})},$$

где $\Delta G_{f(\text{прод.})}$ и $\Delta G_{f(\text{исх.})}$ – энергия Гиббса образования продуктов и исходных веществ, кДж/моль. Стандартные энергии Гиббса образования веществ $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

Если в системе не происходит ни энергетических изменений ($\Delta H = \text{const}$), ни изменения степени беспорядка ($\Delta S = \text{const}$), то система находится в состоянии термодинамического равновесия ($\Delta G = 0$) и обладает минимальной энергией. Согласно постулату Гиббса, **критерием равновесия системы в изобарно-изотермических условиях является равенство энтальпийного и энтропийного факторов**, а равновесная температура определяется из соотношения:

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

Связь энергии Гиббса реакции ($\Delta G_{\text{x.p.}}$) и константы химического равновесия (K_p или K_c) выражается уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{\text{x.p.}} = \Delta G^{\circ}_{\text{x.p.}} + RT \ln K_p \quad \text{или} \quad \Delta G_{\text{x.p.}} = \Delta G^{\circ}_{\text{x.p.}} + RT \ln K_c;$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где K_p и K_c – константы равновесия, выраженные через парциальные давления или молярные концентрации компонентов в равновесной системе, Δn – изменение количества вещества газов во время реакции, $\Delta n = \sum n(\text{прод.}) - \sum n(\text{исх.})$.

Приведённое уравнение позволяет по величине $\Delta G^{\circ}_{\text{x.p.}}$ в момент установления равновесия (при $T = \text{const}$ и $\Delta G_{\text{x.p.}} = 0$) вычислить K_p или K_c , а затем равновесные парциальные давления или концентрации реагентов.

3. Приборы и реактивы

Оборудование: калориметр, мерные цилиндры на 100 или 200 см³, термометр с ценой деления 0,1 или 0,2 °С.

Растворы: серной или соляной кислоты (1н.), гидроксида натрия или калия (1н.).

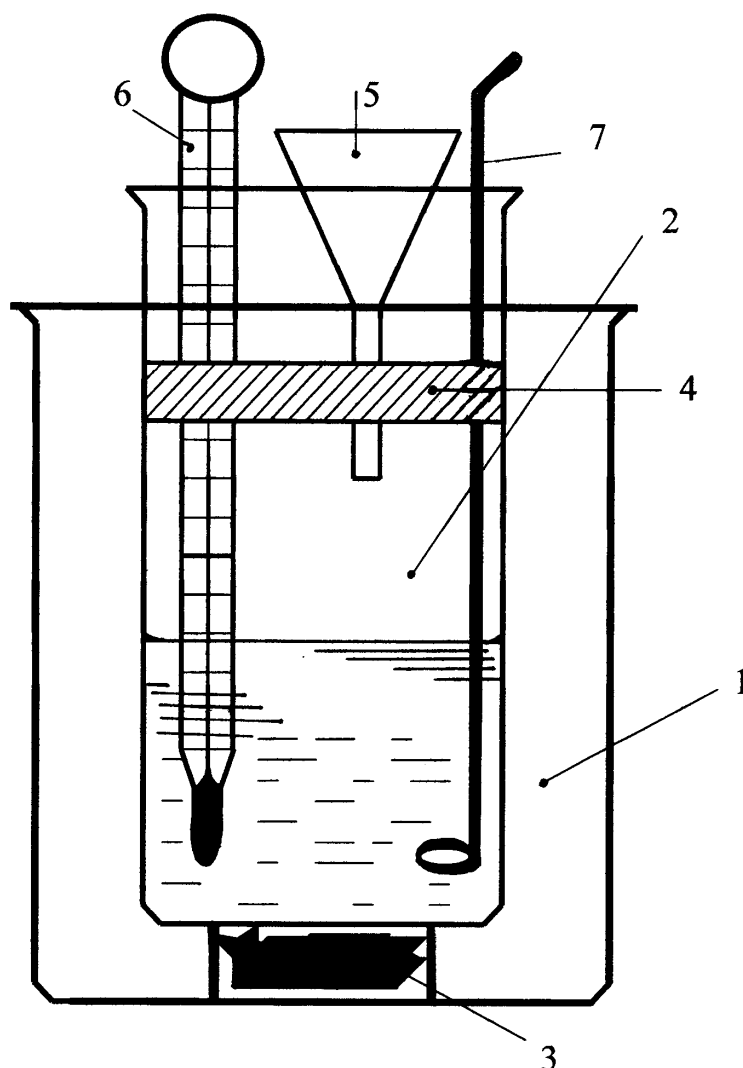
Калориметр (рисунок) состоит из двух стаканов. В большой (внешний) стакан вставляют стакан меньшего размера (реакционный). Они не должны соприкасаться между собой. Во избежание потерь тепла через стенки внутреннего калориметрического стакана между ним и внешним стаканом помещают изолирующую подставку. Внутренний стакан накрывают крышкой с тремя отверстиями, в которые вставлены термометр, мешалка и воронка для приливания растворов.

4. Порядок выполнения работы

Определение энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Запишите физические условия проведения опыта: атмосферное давление и температуру воздуха в лаборатории. Во внутренний стакан калориметра налейте отмеренные мерным цилиндром 50 см³ раствора кислоты. Измерьте температуру раствора с точностью до 0,1 °С и запишите в лабораторный журнал (тк.). Измерьте температуру раствора щёлочи с той же точностью (тщ.).

При перемешивании прилейте через воронку раствор щёлочи к раствору кислоты. При этом за счёт тепла реакции нейтрализации температура рас



Общий вид лабораторного калориметра:

- 1 – внешний стакан; 2 – внутренний стакан (реакционный);
 3 – подставка; 4 – крышка; 5 – воронка; 6 – термометр;
 7 – мешалка

твора начнёт повышаться. Отметьте максимальную температуру раствора – t_{\max} , которую показывает термометр после смешения растворов.

Расчёты проведите в следующем порядке.

Вычислите количество теплоты q , выделившееся в калориметрическом сосуде при нейтрализации кислоты раствором щёлочи, по формулам:

$$q = c \cdot m_p \cdot \Delta t;$$

$$m_p = V_{\text{к.}} \cdot \rho_{\text{к.}} + V_{\text{щ.}} \cdot \rho_{\text{щ.}};$$

$$\Delta t = t_{\max} - t_{\text{нач.}}; t_{\text{нач.}} = (t_{\text{к.}} + t_{\text{ш.}}) / 2,$$

где m_p – масса раствора в реакционном стакане, г; $V_{\text{к.}}$ и $V_{\text{ш.}}$ – объёмы растворов кислоты и щёлочи, см^3 ; $\rho_{\text{к.}}$ и $\rho_{\text{ш.}}$ – плотность растворов кислоты и щёлочи (примите плотность растворов кислоты и щёлочи вследствие низкой концентрации растворённых веществ равной плотности воды ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$)); Δt – разность максимальной и начальной температуры раствора, град; c – удельная теплоёмкость раствора (примите равной теплоёмкости воды $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$).

Произведите пересчёт теплового эффекта на 1 моль кислоты по формуле

$$Q = \frac{q}{n \cdot 1000}, \text{ кДж/моль},$$

где n – число моль кислоты, содержащейся в 50 см^3 1 н. раствора.

Учитывая, что 1 моль эквивалентов соляной кислоты соответствует 1 моль кислоты, а 50 см^3 1 н. раствора содержат 0,05 моль эквивалентов кислоты, вычислите Q :

$$Q = \frac{q}{0,05 \cdot 1000}, \text{ кДж/моль}.$$

Выразите тепловой эффект реакции нейтрализации через изменение энтальпии:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -Q.$$

Составьте ионно-молекулярное уравнение проведённой реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Используя справочные данные из приложения, вычислите истинное (теоретическое) значение энтальпии реакции. Сравните полученные данные с истинным значением. Запишите термохимическое уравнение.

Определите абсолютную и относительную ошибку опыта. Объясните, почему в ходе эксперимента получаются, как правило, заниженные результаты по сравнению с теоретическим значением энтальпии нейтрализации. Сделайте вывод по работе.

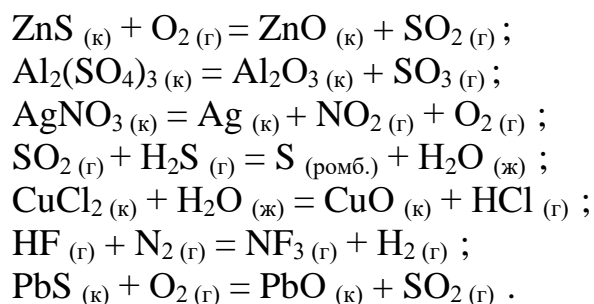
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения понятиям: термодинамическая система, термодинамические параметры, термодинамический процесс, функция состояния системы.
2. Сформулируйте первый закон термодинамики, приведите его математическое выражение.

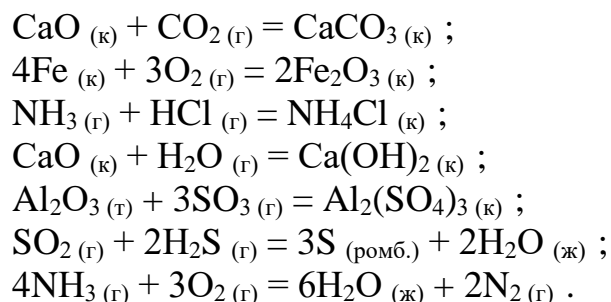
3. Как изменяется внутренняя энергия системы в процессе теплообмена с окружающей средой и совершения работы?
4. Что представляет собой тепловой эффект реакции, проведённой при постоянном объёме? При постоянном давлении?
5. Какие условия состояния системы называют стандартными?
6. Сформулируйте закон Гесса и следствие из него.
7. Как определяют тепловой эффект нейтрализации сильной (слабой) кислоты сильным (слабым) основанием?
8. В чём состоит смысл понятия “энтропия”? Как изменяется энтропия в изолированной системе при химических и фазовых превращениях?
9. Какими одновременно действующими факторами определяется направленность химического процесса? Какую тенденцию выражает энтальпийный фактор? Энтропийный фактор?
10. Назовите критерии термодинамической возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной и неизолированной системах.
11. Какое условие определяет состояние термодинамического равновесия системы? Как вычисляют равновесную температуру?
12. Приведите математическое выражение уравнения изотермы химической реакции и проведите его анализ при $\Delta G^{\circ}_{x.p.} > 0$, $\Delta G^{\circ}_{x.p.} < 0$ и $\Delta G^{\circ}_{x.p.} = 0$.
13. По следующим термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими:

1. $C_{(графит)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_2_{(г)}$; $\Delta H = 132 \text{ кДж}$
2. $CuO_{(к)} + C_{(графит)} = Cu_{(к)} + CO_{(г)}$; $\Delta H = 46 \text{ кДж}$
3. $CaCO_3_{(к)} = CaO_{(к)} + CO_2_{(г)}$; $\Delta H = 179 \text{ кДж}$
4. $FeO_{(к)} + CO_{(г)} = Fe_{(к)} + CO_2_{(г)}$; $\Delta H = -17 \text{ кДж}$
5. $MgO_{(к)} + Al_2O_3_{(к)} = Mg(AlO_2)_2_{(к)}$; $\Delta H = -39 \text{ кДж}$
6. $N_2H_4_{(г)} + O_2_{(г)} = N_2_{(г)} + 2H_2O_{(г)}$; $\Delta H = -579 \text{ кДж}$
7. $2Al_2O_3_{(к)} + 6SO_2_{(г)} + 3O_2_{(г)} = 2Al_2(SO_4)_3_{(к)}$; $\Delta H = -1750 \text{ кДж}$

14. Рассчитайте изменение стандартной энтальпии реакций (предварительно подберите коэффициенты):



15. Предскажите знак изменения энтропии в следующих реакциях. Проверьте предположения расчётами стандартной энтропии реакций:



16. Вычислите изменение энергии Гиббса реакций при указанной температуре, считая, что реагенты находятся в стандартном состоянии, а значения ΔH° и ΔS° реакции не зависят от температуры. Возможны ли реакции термодинамически в этих условиях?

- | | | |
|----|--|--------|
| 1. | $\text{CaCO}_{3(к)} = \text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} ;$ | 1000 К |
| 2. | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{CO}_{(г)} = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{CO}_{2(г)} ;$ | 500 К |
| 3. | $4\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CH}_4(г) + 3\text{CO}_{2(г)} ;$ | 500 К |
| 4. | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{H}_2(г) = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)} ;$ | 700 К |
| 5. | $4\text{NH}_3(г) + 5\text{O}_2(г) = 4\text{NO}_{(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(г)} ;$ | 600 К |
| 6. | $2\text{SO}_3(г) = 2\text{SO}_2(г) + \text{O}_2(г) ;$ | 500 К |
| 7. | $\text{PCl}_5(г) = \text{PCl}_3(г) + \text{Cl}_2(г) .$ | 500 К |

ПРИЛОЖЕНИЕ

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ 298 К

Вещество, состояние	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/(К·моль)	Вещество, состояние	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/(К·моль)
Ag (к)	0	42,7	H ₂ O (к)	-292,0	39,0
AgNO ₃ (к)	-124,5	140,9	HF (г)	-270,9	173,5
Al (к)	0	28,3	H ₂ S (г)	-20,2	205,7
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	MgO (к)	-601,2	26,9
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3442,2	239,2	Mg(AlO ₂) ₂ (к)	-2315,0	81,0
C(графит)	0	5,7	N ₂ (г)	0	191,5
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	N ₂ H ₄ (г)	95,4	238,4
CO (г)	-110,5	197,5	NH ₃ (г)	-46,2	192,5
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	NH ₄ Cl (к)	-314,4	94,6
CaCO ₃ (к)	-1207,1	92,9	NF ₃ (г)	-126,0	260,6
CaO (к)	-635,5	39,7	NO (г)	90,3	210,6
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	83,4	NO ₂ (г)	33,5	240,2
Cl ₂ (г)	0	222,9	Na ⁺ (aq)	-239,9	58,9
Cl ⁻ (aq)	-167,2	56,5	NaCl (aq)	-407,1	115,5
Cu (к)	0	33,2	NaOH (aq)	-470,0	48,1
CuCl ₂ (к)	-215,6	108,1	O ₂ (г)	0	205,1
CuO (к)	-162,0	42,6	OH ⁻ (aq)	-230,2	-10,9
Fe (к)	0	27,2	PCl ₃ (г)	-287,0	311,7
FeO (к)	-264,8	60,8	PCl ₅ (г)	-366,0	364,5
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	PbO (к)	-219,3	66,1
H ₂ (г)	0	130,5	PbS (к)	-100,4	91,2
H ⁺ (aq)	0	0	S (ромб.)	0	31,9
HCl (г)	-92,3	186,8	SO ₂ (г)	-296,9	248,1
HCl (aq)	-166,9	56,5	SO ₃ (г)	-395,8	256,7
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	ZnO (к)	-350,6	43,6
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	ZnS (к)	-205,4	57,7

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Кинетика химических реакций. Химическое равновесие

1. Цель работы

1. Изучить зависимость скорости химической реакции от различных факторов.
2. Изучить равновесие обратимых реакций и его смещение.

2. Основные положения

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

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

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

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

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

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

Скорость реакции всегда положительна, но отношение $\frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}$ и произ-

водная $\frac{dc}{dt}$ могут быть положительными или отрицательными в зависимости от того, какую концентрацию определяют – исходного вещества (она уменьшается, поэтому ставят знак минус) или продуктов реакции (она увеличивается, поэтому необходим знак плюс).

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

Каждому типу реакции соответствует определённая зависимость её скорости от концентрации.

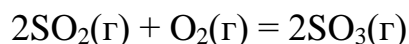
Для химической реакции $nA + mB \leftrightarrow dC + fD$ скорость равна

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

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

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

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



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

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действия масс скорости v прямой и обратной реакции до изменения объема:

$$v_{\text{пр}} = K a^2 b; v_{\text{обр}} = K_1 c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$; $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости v' прямой и обратной реакции:

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

Отсюда:

$$\frac{v'_{np}}{v_{np}} = \frac{27Ka^2b}{Ka^2b} = 27; \quad \frac{v'_{обп}}{v_{обп}} = \frac{9K_1c^2}{K_1c^2} = 9$$

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

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

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

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

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

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

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

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

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

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

Увеличение скорости реакции с повышением температуры нельзя объяснить только увеличением числа столкновений между молекулами реагирующих веществ. Аррениус впервые высказал предположение, что в хи-

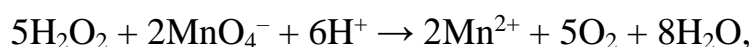
мическое взаимодействие вступают только активные молекулы, составляющие часть общего числа молекул.

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

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

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

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

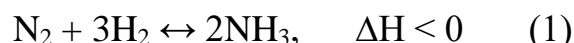


протекает медленно, но ионы Mn^{2+} ускоряют эту реакцию, по мере их накопления. Если необходимо, ускорить реакцию с самого начала, то в реакционную среду следует ввести некоторое количество соли марганца. При *гетерогенном* катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, т.е. между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

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

Химическое равновесие. Сущность любой химической реакции состоит в том, что исходные вещества в результате взаимодействия превращаются в продукты реакции. Большинство химических реакций являются обрати-

мыми, т.е. протекают как в прямом направлении (слева направо), так и в обратном (справа налево), например, реакция синтеза аммиака:



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Изменение давления влияет на состояние равновесия в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением объёма системы. В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления смещает химическое равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объёма газообразных веществ. В случае синтеза аммиака (реакция 1) прямая реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ (из трёх моль водорода и одного моль азота образуется два моль аммиака). Поэтому увеличение внешнего давления приведёт к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

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

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

3. Приборы и реактивы

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

4. Порядок выполнения работы

Опыт 1. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой

а) Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость гомогенной реакции:

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



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

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

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

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

№ пробирки	Число капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель H_2O	Число капель раствора H_2SO_4	Общее число капель	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время течения реакции (число секунд)	Скорость реакции $1/\tau$, с^{-1}
1	5	10	1	16	c		
2	10	5	1	16	$2c$		
3	15	0	1	16	$3c$		

б) Зависимость скорости химической реакции от температуры

Выполнение работы. В одну пробирки внесите 20 капель раствора тиосульфата натрия, в другую – 10 капель раствора серной кислоты 2 н. Нагрейте оба раствора на 10–20 °С выше комнатной температуры. Затем, включив секундомер, слейте оба раствора в чистую пробирку. То же самое проделайте с этими растворами без нагревания.

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

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

Растворение карбоната кальция в хлороводородной кислоте

Выполнение работы: Возьмите два небольших примерно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите в фарфоровой ступке в порошок. Полученный порошок поместите в коническую пробирку. Второй кусок мела целиком опустите в другую пробирку. В обе одновременно добавьте одинаковое количество капель (10 – 20) хлороводородной кислоты плотностью 1,19 г / см³. Отметьте время полного растворения мела в каждом случае.

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

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции:

Каталитическое восстановление железа (III)

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

Запись данных опыта. Отметьте все наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакции взаимодействия хлорида железа(III) с роданидом калия, в результате которого образуется Fe(SCN)₃ красного цвета. В реакции восстановления железа(III) в железо(II) тиосульфатом натрия, протекающей по уравнению:



отметьте какую окраску имеет Fe(SCN)₂? Что является катализатором в данном опыте?

Опыт 4. Смещение химического равновесия обратимых реакций:

Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия

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

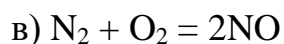
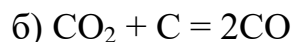
стеклянной палочкой. Одну пробирку с полученным раствором сохраните для сравнения результатов опыта. В остальные добавьте следующие реактивы: в первую – 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю насыщенного раствора роданида калия, в третью – несколько кристалликов хлорида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

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

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?
2. Какое вещество придаёт раствору красную окраску?
3. Как изменяется интенсивность окраски раствора, и в каком направлении смещается равновесие данной системы при добавлении: а) хлорида железа (III); б) роданида калия; в) хлорида калия?
4. Как изменится при этом в каждом случае концентрация компонентов равновесной системы?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите выражение скорости реакций:



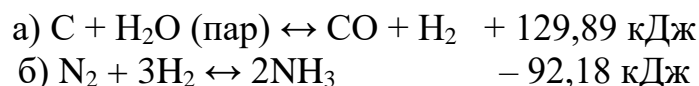
Как изменится скорость реакций а) и в) при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?

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

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

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

5. В каком направлении сместится равновесие следующих обратимых реакций:



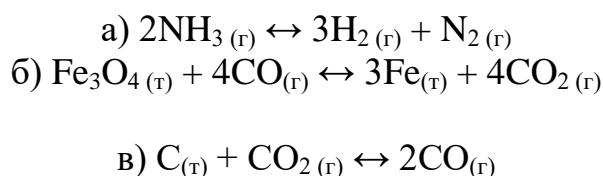
при понижении температуры; при повышении давления?

6. Определите константу равновесия реакции:



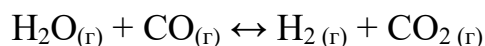
если при температуре порядка 500 °С равновесная смесь содержит: CO₂ – 4 %; H₂ – 64 %; H₂O – 16 %; CO – 16 %.

7. Напишите выражения констант равновесия для реакций:

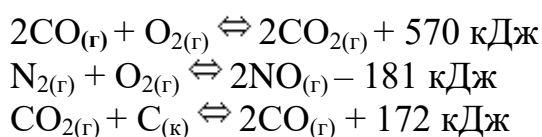


Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?

8. Определите значение ΔG°_{298} и константу химического равновесия K_p при 25 °С для системы:

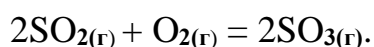


9. В какую сторону сместится равновесие в системе, если повысить t° , p и C одного из исходных веществ?



Записать выражение константы равновесия для приведённых выше обратимых систем.

10. Реакция протекает по уравнению



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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Приготовление растворов

1. Цель работы

Изучение способов выражения состава растворов и приготовление растворов электролитов заданной концентрации.

2. Общие положения

Раствором называют гомогенную (однофазную) систему переменного состава, образованную растворителем, растворёнными веществами и продуктами их взаимодействия.

Растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если же оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считают компонент, содержащийся в системе большем количестве. Часто используют жидкие растворы, состоящие из жидкого растворителя (например, воды) и одного или нескольких растворённых веществ, которые до смешения с растворителем могли быть твердыми, жидкими или газообразными.

Состав раствора определяется количествами растворённого вещества и растворителя. Качественно различают насыщенные и ненасыщенные, разбавленные и концентрированные растворы. Насыщенный раствор находится в равновесии с растворённым веществом и содержит максимально возможное количество вещества при данной температуре. В концентрированных растворах количество растворённого вещества значительно превышает количество растворителя. Количественно содержание растворённого вещества (m) в растворе выражают величиной, называемой **концентрацией**. Существуют несколько способов количественного выражения состава раствора.

1. Массовая доля вещества, ω_B показывает, какую часть массы раствора составляет масса растворённого вещества. Массовую долю растворённого вещества определяют как отношение его массы (m_B) к общей массе раствора (m_p), т. е. к сумме масс растворённого вещества и растворителя, например воды (m_{H_2O}):

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p} = \frac{m_B}{m_B + m_{H_2O}} = \frac{m_B}{V_p \cdot \rho_p},$$

где V_p и ρ_p – объем ($см^3$) и плотность раствора ($г/см^3$); ω_B – величина безразмерная, выраженная в долях.

При умножении $\omega_{\text{В}}$ на 100 массовую долю выражают в процентах. Например, запись $\omega_{\text{В}} = 0,05$ (или 5 % масс.) означает, что в 100 массовых единицах раствора содержится 5 массовых единиц растворенного вещества.

2. Объёмная доля вещества, $\Phi_{\text{В}}$ – это отношение объёма растворённого вещества ($V_{\text{В}}$) к общему объёму раствора ($V_{\text{р}}$):

$$\Phi_{\text{В}} = \frac{V_{\text{В}}}{V_{\text{р}}} = \frac{m_{\text{В}} \cdot \rho_{\text{р}}}{m_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{В}}},$$

где $\rho_{\text{В}}$ – плотность растворённого вещества (г/см³); $\Phi_{\text{В}}$ – величина безразмерная, выраженная в долях.

При умножении $\Phi_{\text{В}}$ на 100 объёмную долю выражают в процентах. Например, запись $\Phi_{\text{В}} = 0,15$ (или 15 % об.) означает, что в 100 объёмных единицах раствора содержится 15 объёмных единиц растворённого вещества.

3. Мольная доля вещества, $\chi_{\text{В}}$ – это отношение количества растворённого вещества ($n_{\text{В}}$) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе:

$$\chi_{\text{В}} = \frac{n_{\text{В}}}{n_{\text{В}} + n_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – количество растворителя (воды), (моль); $\chi_{\text{В}}$ – величина безразмерная, выраженная в долях.

При умножении $\chi_{\text{В}}$ на 100 мольную долю выражают в процентах. Например, запись $\chi_{\text{В}} = 0,1$ (или 10 % мол.) означает, что в 100 мольных единицах раствора содержится 10 мольных единиц растворённого вещества.

Массовую, объёмную и мольную доли вещества можно выразить не только в процентах (%) – умножением на 100, но и в промилле (‰) – умножением на 1000, частях на миллион (ppm) – умножением на 10⁶, частях на миллиард (ppb) – умножением на 10⁹. Последние способы используют для определения ничтожно малого содержания веществ в системе.

4. Молярная концентрация вещества (молярность), $C_{\text{В}}$ показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 л (1 дм³) раствора.

C_B рассчитывают как отношение количества растворённого вещества (n_B) к объёму раствора (V_p):

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B}{V_p \cdot M_B}, \text{ моль/л,}$$

где M_B – молярная масса растворённого вещества, г/моль.

Например, запись 2 М означает, что молярная концентрация раствора $C_B = 2$ моль/л, т. е. в 1 л раствора содержится 2 моль растворённого вещества.

5. Молярная концентрация эквивалентов вещества (нормальность), $C_{eq(B)}$ показывает, сколько моль эквивалентов растворённого вещества содержится в 1 л (1 дм³) раствора. $C_{eq(B)}$ рассчитывают как отношение количества эквивалентов вещества $n_{eq(B)}$ к объёму раствора (V_p):

$$C_{eq(B)} = \frac{n_{eq(B)}}{V_p} = \frac{m_B}{V_p \cdot M_{eq(B)}}, \text{ моль/л,}$$

где $M_{eq(B)}$ – молярная масса эквивалентов растворённого вещества, г/моль.

Например, запись 0,3 н. K_3PO_4 означает, что в 1 л раствора содержится 0,3 моль эквивалентов K_3PO_4 , т. е. $C_{eq(B)} = 0,3$ моль/л.

Поскольку в 1 моль растворённого вещества может содержаться z_B эквивалентов этого вещества, то $C_{eq(B)} = z_B \cdot C_B$. Для рассмотренного примера $z_B = 3$, следовательно, $C_B = 0,1$ моль/л.

6. Молярная концентрация вещества (молярность), C_m показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1000 г (1 кг) растворителя. C_m рассчитывают как отношение количества растворённого вещества (n_B) к массе растворителя, например воды (m_{H_2O}):

$$C_m = \frac{n_B}{m_{H_2O}} = \frac{m_B}{M_B \cdot m_{H_2O}}, \text{ моль/кг.}$$

Например, запись 0,1 м. H_2SO_4 означает, что в 1 кг воды растворено 0,1 моль H_2SO_4 .

7. Титр раствора, T_B показывает массу растворённого вещества в граммах, содержащуюся в 1 см³ раствора:

$$\Gamma_{\mathbf{B}} = \frac{m_{\mathbf{B}}}{V_{\mathbf{P}}}, \text{ г/см}^3.$$

Чтобы перейти от одного способа выражения состава раствора к другому, нужно знать плотность раствора, которую экспериментально определяют с помощью набора ареометров, массу вещества, определяемую взвешиванием на теххимических или аналитических весах, объём раствора, измеряемый с помощью цилиндров или мерных колб. Численные значения плотности водных растворов некоторых веществ-электролитов и соответствующие им концентрации приведены в приложении.

Растворы имеют важное значение в жизни и практической деятельности человека. Процессы обмена веществ, круговорот веществ в природе, многие технологические процессы, связанные с химическими превращениями, осуществляются в растворах.

Электрохимические процессы, лежащие в основе работы химических источников тока, также протекают в среде электролитов. Промышленными электролитами чаще всего являются водные растворы кислот, солей и щелочей определённой концентрации. Наиболее распространёнными являются свинцовые аккумуляторы, содержащие в качестве электролита ~30%-ную серную кислоту, и никель-железные или никель-кадмиевые аккумуляторы, ионным проводником в которых служит ~20%-й раствор гидроксида натрия. Электропроводность, плотность, температура кристаллизации и другие свойства растворов электролитов, применяемых в быту и технике, зависят от содержания растворённого вещества. Поэтому закрепление способов расчёта концентраций и овладение практическими навыками приготовления растворов являются необходимым этапом в инженерной подготовке студентов всех специальностей.

3. Приборы и реактивы

Оборудование: набор лабораторных ареометров, набор автомобилиста, термометр, весы теххимические, колбы конические вместимостью 250 см³, мерные цилиндры на 10, 25, 50, 100 и 250 см³, стаканы на 50, 100 и 200 см³, пипетки, пробирки, стеклянные палочки, фильтровальная бумага.

Реактивы: серная кислота (р-р), гидроксид натрия (р-р), хлорид натрия (р-р, крист.), карбонат калия (р-р, крист.), сульфат аммония (р-р, крист.), нитрат аммония (р-р, крист.), дистиллированная вода.

4. Порядок выполнения работы

Опыт 4.1. Определение массовой доли растворённого вещества по относительной плотности раствора

По заданию преподавателя определите плотность имеющихся в лаборатории растворов электролитов с помощью набора ареометров или набора автомобилиста и вычислите массовую долю растворённого вещества.

Набор лабораторных ареометров предназначен для определения плотности жидкостей в интервале от 0,700 до 1,840 г/см³ с погрешностью 0,001 г/см³. Ареометр представляет собой стеклянный резервуар в форме поплавка, заполненный дробью, с вытянутым верхним концом со шкалой, проградуированной в единицах плотности при 20 °С (рис. 1). Для выполнения измерений исследуемый раствор наливают в мерный цилиндр на 100 см³ примерно на $\frac{3}{4}$ объёма и осторожно опускают ареометр таким образом, чтобы он не касался стенок цилиндра и свободно плавал в жидкости. Деление шкалы ареометра, совпадающее с нижним краем мениска жидкости, соответствует плотности раствора. Если шкала ареометра находится выше или ниже уровня жидкости в цилиндре, то следует воспользоваться ареометром с другими пределами измерения. Измерения проводят, начиная с ареометра с наименьшим значением плотности. По окончании эксперимента каждый ареометр промывают водой, высушивают фильтровальной бумагой и помещают в футляр. Раствор переливают в склянку с реактивом.

Набор автомобилиста предназначен для измерения плотности электролита в кислотных и щёлочных аккумуляторах в диапазоне от 1100 до 1300 кг/м³ с погрешностью 10 кг/м³. Набор состоит из ареометра и устройства для отбора жидкости (рис. 2). Для выполнения измерений в химический стакан на 200 см³ наливают исследуемый раствор примерно на $\frac{3}{4}$ объёма и погружают наконечник пробки. С помощью резинового баллона пипетку заполняют электролитом в таком количестве, чтобы ареометр свободно плавал в вертикальном положении. Линия соприкосновения уровня жидкости с делением шкалы ареометра соответствует значению плотности (кг/м³) электролита при 20 °С. По окончании эксперимента части прибора, контактировавшие с электролитом, промывают водой. Раствор электролита переливают в склянку.

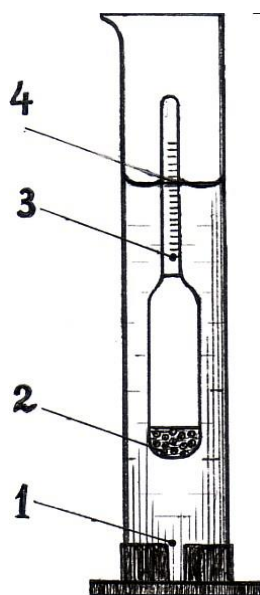


Рис. 1. Определение плотности раствора ареометром: 1 – цилиндр; 2 – ареометр; 3 – шкала ареометра; 4 – мениск жидкости и деление шкалы, соответствующее плотности

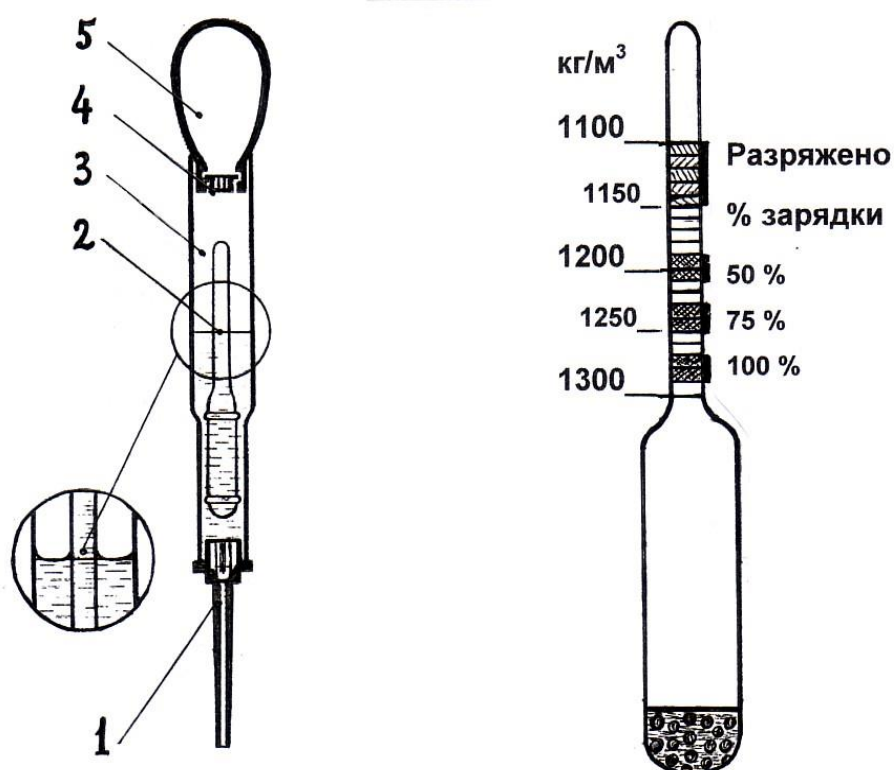


Рис. 2. Комплектность набора автомобилиста и общий вид ареометра для сернокислотного аккумулятора: 1 – пробка; 2 – ареометр; 3 – пипетка; 4 – заглушка; 5 – баллон

Если измерения плотности проводят при температуре, отличающейся от 20 °С, то в результат измерений следует вносить температурную поправку, определяемую по номограммам. Однако в данной работе не требуется особой точности и температурной поправкой можно пренебречь.

Используя справочные данные из приложения, находят массовую долю растворённого вещества. Если показания ареометра находятся между двумя значениями в таблице, то массовую долю определяют методом интерполяции – определением промежуточного значения по двум крайним. Расчёт ведут по формуле

$$\omega_{\mathbf{B}(x)} = \omega_{\mathbf{B}(1)} + (\omega_{\mathbf{B}(2)} - \omega_{\mathbf{B}(1)}) \frac{\rho_x - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1},$$

где ρ_x , ρ_1 и ρ_2 – измеренное значение, ближайшее наименьшее и наибольшее табличные значения плотности, г/см³; $\omega_{\mathbf{B}(x)}$, $\omega_{\mathbf{B}(1)}$ и $\omega_{\mathbf{B}(2)}$ – массовая доля раствора, соответствующая значению плотности, % масс.

Опыт 4.2. Приготовление раствора заданной концентрации разбавлением концентрированного раствора

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории растворов электролитов и воды приготовьте $V_{\mathbf{P}}$ см³ раствора электролита концентрации $\omega_{\mathbf{B}(x)}$.

Для выполнения эксперимента необходимо измерить плотность имеющегося раствора ρ_2 и вычислить его концентрацию $\omega_{\mathbf{B}(2)}$, выписать из приложения значение плотности ρ_x , соответствующее заданной концентрации $\omega_{\mathbf{B}(x)}$. Плотность воды $\rho_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}}$ принять равной 1 г/см³, а содержание растворённого вещества в воде $\omega_{\mathbf{B}(1)} = 0$. Пример расчёта приведён в приложении (пример 1).

Отмерьте мерным цилиндром вычисленные объёмы раствора электролита $V_{\mathbf{P}(2)}$ и воды $V_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}}$, смешайте в стакане и определите плотность полученного раствора с помощью набора ареометров или набора автомобилиста. Установите расхождение концентрации приготовленного раствора с заданной.

Опыт 4.3. Приготовление раствора заданной концентрации смешением концентрированного и разбавленного растворов

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории растворов электролитов с большей $\omega_{\mathbf{B}(2)}$ и меньшей $\omega_{\mathbf{B}(1)}$ концентрациями приготовьте $V_{\mathbf{P}}$ см³ раствора электролита промежуточной концентрации $\omega_{\mathbf{B}(x)}$.

Для выполнения эксперимента необходимо измерить плотность имеющихся растворов ρ_2 и ρ_1 и вычислить их концентрации $\omega_{\mathbf{B}(2)}$ и $\omega_{\mathbf{B}(1)}$, выписать из

приложения значение плотности ρ_x , соответствующее заданной концентрации $\omega_{в(x)}$. Пример расчёта приведён в приложении (пример 2).

Отмерьте мерным цилиндром вычисленные объёмы растворов электролитов $V_{P(2)}$ и $V_{P(1)}$, смешайте в стакане и определите плотность полученного раствора с помощью набора ареометров или набора автомобилиста. Установите расхождение концентрации приготовленного раствора с заданной.

Опыт 4.4. Приготовление раствора заданной концентрации растворением твёрдого вещества

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории кристаллических веществ и воды приготовьте V_P см³ раствора электролита с концентрацией $\omega_{в}$.

Для выполнения эксперимента необходимо выписать из приложения значение плотности ρ_x , соответствующее заданной концентрации $\omega_{в}$, вычислить общую массу раствора m_P , массу кристаллического вещества $m_{в}$ и объём воды V_{H_2O} . Пример расчёта приведён в приложении (пример 3).

Мерным цилиндром отмерьте требуемое количество растворителя V_{H_2O} и перелейте в химический стакан. Возьмите навеску вещества $m_{в}$ на технико-химических весах, количественно перенесите её в стакан и растворите при перемешивании. Определите плотность полученного раствора с помощью набора ареометров или набора автомобилиста. Установите расхождение концентрации приготовленного раствора с заданной.

5. Техника безопасности

При выполнении работы необходимо строго соблюдать общие правила работы в химической лаборатории, изложенные в инструкции по технике безопасности.

Используемые в работе кристаллические соединения не представляют опасности для работающих при соблюдении всех требований безопасности. Наибольшую осторожность следует соблюдать при работе с водными растворами серной кислоты и гидроксида натрия. В концентрированном виде эти вещества представляют собой едкие, маслянистые, тяжёлые жидкости, при попадании на кожу вызывают химический и термический ожоги.

Разбавление концентрированных растворов кислот и щелочей сопровождается заметным выделением теплоты, поэтому в процессе приготовления растворов следует приливать более концентрированный раствор в сосуд с растворителем (водой) или менее концентрированным раствором, кристаллические вещества растворять порциями в отмеренном объёме растворителя.

К выполнению работы студенты приступают после получения допуска у преподавателя. По окончании эксперимента стеклянные приборы и химическую посуду споласкивают водопроводной водой, ареометры вытирают фильтровальной бумагой и помещают в футляр, использованные реактивы сливают в склянки для слива в соответствии с маркировкой.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения понятиям: раствор, растворитель, растворённое вещество, электролит, количество вещества, плотность, концентрация, интерполяция.
2. Охарактеризуйте концентрированные, разбавленные, насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Как изменяется состояние раствора при изменении температуры? При изменении давления?
3. Назовите способы выражения состава растворов, приведите их обозначения и укажите размерность величин. В каких случаях используют долинные единицы? В каких – размерные?
4. Опишите порядок измерения плотности раствора и расчёта содержания вещества. Каковы пределы измерения плотности ареометрами? Как изменяется плотность растворов при разбавлении? При изменении температуры?
5. Опишите порядок приготовления растворов разбавлением концентрированного раствора, смешением двух растворов, растворением кристаллического вещества. Какое значение имеет порядок смешивания реактивов?
6. Какие методы используют для расчёта содержания веществ в процессе приготовления растворов?
7. Растворимость хлорида натрия при 25 °С составляет 36 г в 100 г воды. Вычислите массовую и мольную доли соли в насыщенном растворе.
8. Определите массы кристаллического гидроксида натрия и воды, необходимые для приготовления 2 л 20%-го раствора.
9. Вычислите массовую долю сульфата натрия в растворе, полученном при растворении 100 г кристаллического мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 400 г воды.
10. Какую массу 10%-го раствора гидроксида натрия необходимо прибавить к 1 кг 50%-го раствора, чтобы получить 20%-й раствор?
11. Какой объём воды потребуется для разбавления 1 л концентрированной 96%-й серной кислоты ($\rho = 1,840 \text{ г/см}^3$) с получением электролита с концентрацией 30 % масс?
12. В 1 кг воды растворено 111 г гидроксида натрия. Вычислите массовую долю гидроксида натрия, мольные доли компонентов, молярную и моляльную концентрации, титр раствора.

13. Для нейтрализации 100 см^3 1 М раствора серной кислоты потребовалось 250 см^3 раствора гидроксида натрия. Определите молярность и нормальность раствора щёлочи.

14. Вычислите молярность и моляльность 10% -го раствора серной кислоты.

Примеры расчёта

При выполнении расчётов использованы общепринятые условные обозначения концентраций. Индексы «в» и «р» соответствуют «веществу» и «раствору», «1», «2» и «х» относятся к разбавленному, концентрированному и приготавливаемому растворам, соответственно. В качестве «чистого растворителя» в примерах рассмотрена вода, поэтому использован индекс « H_2O », соответствующий химической формуле.

Примеры расчётных задач и варианты заданий для самоконтроля приведены в литературе [3 – 6], решение задач можно осуществлять различными методами.

Пример 1. Приготовить 100 см^3 раствора серной кислоты с концентрацией 30% масс. из 50% -го раствора и воды.

Метод последовательных действий

Выпишем значения плотности растворов из приложения и вычислим массу приготавливаемого раствора:

$$\rho_2 = 1,398 \text{ г/см}^3, \rho_x = 1,222 \text{ г/см}^3, \rho_1 = \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3;$$

$$m_{p(x)} = V_{p(x)} \cdot \rho_x = 100 \cdot 1,222 = 122,2 \text{ г.}$$

Масса серной кислоты в этом растворе составит:

$$m_{v(x)} = m_{p(x)} \cdot \omega_{v(x)} = 122,2 \cdot 0,30 = 36,7 \text{ г.}$$

Поскольку в каждом 100 г 50% -го раствора содержится 50 г серной кислоты, масса концентрированного раствора, содержащего $36,7 \text{ г}$ кислоты, равна:

$$m_{p(2)} = \frac{m_{v(2)}}{\omega_{v(2)}} = \frac{36,7}{0,50} = 73,4 \text{ г,}$$

что с учётом плотности раствора составит:

$$V_{p(2)} = \frac{m_{p(2)}}{\rho_2} = \frac{73,4}{1,398} = 52,5 \text{ см}^3.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Плотность водных растворов электролитов при 20 °С

Массовая доля, ω , % масс.	Плотность раствора электролита, ρ , г/см ³					
	H₂SO₄	NaOH	NH₄NO₃	(NH₄)₂SO₄	K₂CO₃	NaCl
2	1,013	1,023	1,005	1,010	1,016	1,013
4	1,027	1,046	1,013	1,022	1,035	1,029
6	1,041	1,069	1,022	1,034	1,054	1,044
8	1,055	1,092	1,030	1,046	1,072	1,058
10	1,069	1,115	1,038	1,057	1,091	1,073
12	1,083	1,137	1,046	1,069	1,110	1,089
14	1,098	1,159	1,055	1,081	1,130	1,104
16	1,113	1,181	1,063	1,092	1,149	1,119
18	1,128	1,203	1,072	1,104	1,170	1,135
20	1,143	1,225	1,081	1,115	1,190	1,151
22	1,158	1,248	1,090	1,126	1,211	1,169
24	1,174	1,268	1,098	1,138	1,232	1,186
26	1,190	1,289	1,107	1,150	1,254	1,203
28	1,206	1,310	1,116	1,161	1,276	
30	1,222	1,331	1,125	1,172	1,298	
32	1,238	1,352	1,134	1,183	1,321	
34	1,255	1,374	1,143	1,194	1,344	
36	1,272	1,395	1,153	1,206	1,367	
38	1,290	1,416	1,163	1,217	1,390	
40	1,308	1,437	1,173	1,228	1,414	
42	1,326	1,458	1,183	1,239	1,438	
44	1,344	1,478	1,193	1,250	1,463	
46	1,362	1,498	1,203	1,261	1,488	
48	1,380	1,519	1,213	1,272	1,514	
50	1,398	1,540	1,223	1,283	1,540	

Тогда растворителя (воды) потребуется:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{p}(X)} - m_{\text{p}(2)} = 122,2 - 73,4 = 48,8 \text{ г или } 48,8 \text{ см}^3.$$

Следовательно, для приготовления 100 см³ 30%-го раствора серной кислоты необходимо отмерить мерным цилиндром 52,5 см³ 50%-го раствора и 48,8 см³ воды и прилить кислоту в воду. Несмотря на некоторое расхождение вычисленного и заданного объёмов (52,5 + 48,8) > 100, задача решена верно, т. к. не учтено изменение объёма при разбавлении за счёт химического взаимодействия компонентов. Проверкой решения является выполнение закона сохранения массы:

$$m_{\text{p}(X)} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (48,8 + 36,7) + 36,7 = 122,2 \text{ г.}$$

Пример 2. Приготовить 100 см³ 30%-го раствора серной кислоты из растворов с концентрациями 50 и 20 % масс.

Аналитический метод

Составим уравнения материального баланса по растворённому веществу (1) и раствору в целом (2):

$$m_{\text{в}(X)} = m_{\text{в}(1)} + m_{\text{в}(2)}; \quad (1)$$

$$m_{\text{p}(X)} = m_{\text{p}(1)} + m_{\text{p}(2)}. \quad (2)$$

Выразим массы растворённого вещества и раствора через объём, плотность и массовую долю:

$$\begin{aligned} V_{\text{p}(X)} \cdot \rho_X \cdot \omega_{\text{в}(X)} &= V_{\text{p}(1)} \cdot \rho_1 \cdot \omega_{\text{в}(1)} + V_{\text{p}(2)} \cdot \rho_2 \cdot \omega_{\text{в}(2)}; \\ V_{\text{p}(X)} \cdot \rho_X &= V_{\text{p}(1)} \cdot \rho_1 + V_{\text{p}(2)} \cdot \rho_2. \end{aligned}$$

Подставим численные значения концентраций и плотностей растворов, объёма приготавливаемого раствора:

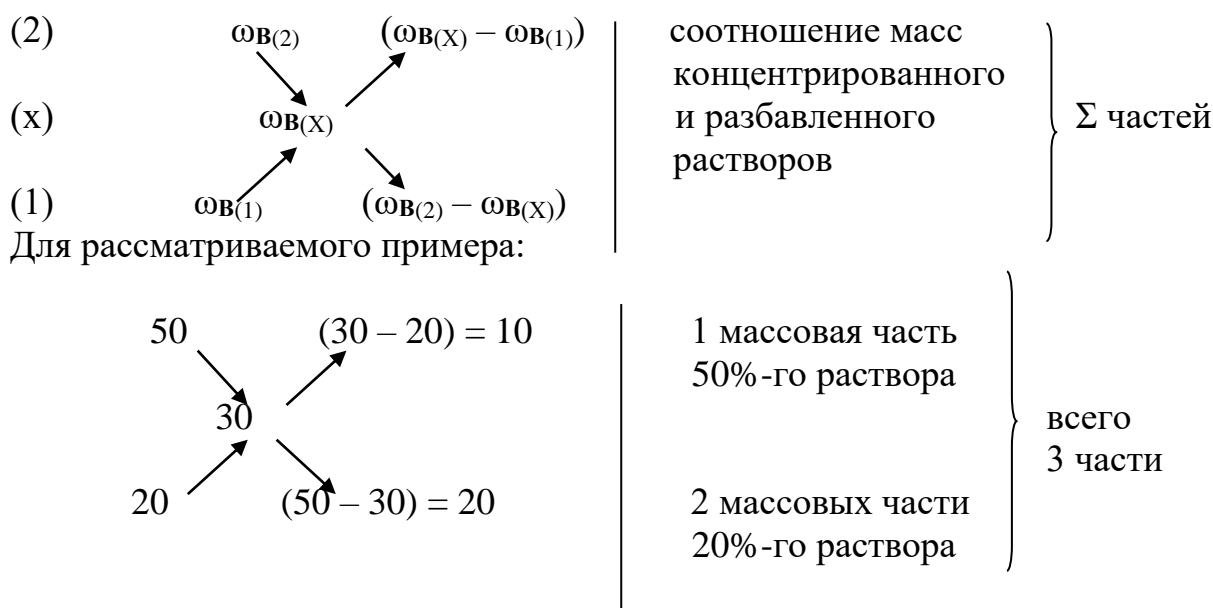
$$\rho_2 = 1,398 \text{ г/см}^3, \rho_X = 1,222 \text{ г/см}^3, \rho_1 = 1,143 \text{ г/см}^3;$$

$$\begin{cases} 100 \cdot 1,222 \cdot 0,30 = V_{\text{p}(1)} \cdot 1,143 \cdot 0,20 + V_{\text{p}(2)} \cdot 1,398 \cdot 0,50; \\ 100 \cdot 1,222 = V_{\text{p}(1)} \cdot 1,143 + V_{\text{p}(2)} \cdot 1,398. \end{cases}$$

Решим систему уравнений с двумя неизвестными и определим объёмы исходных растворов: $V_{\text{p}(1)} = 71,3 \text{ см}^3$; $V_{\text{p}(2)} = 29,1 \text{ см}^3$.

Метод, использующий правило смешения –
«правило креста»

Составим диагональную схему, в которой сгруппированы величины, характеризующие концентрированный раствор (верхняя строка), приготавливаемый раствор (средняя строка) и разбавленный раствор (нижняя строка):



Так как масса приготавливаемого раствора равна

$$m_{p(x)} = V_{p(x)} \cdot \rho_x = 100 \cdot 1,222 = 122,2 \text{ г},$$

то исходных растворов потребуется:

$$m_{p(2)} = \frac{1}{3} m_{p(x)} = \frac{1}{3} 122,2 = 40,7 \text{ г}$$

$$\text{и } m_{p(1)} = \frac{2}{3} m_{p(x)} = \frac{2}{3} 122,2 = 81,5 \text{ г}.$$

Тогда объёмы исходных растворов составят:

$$V_{p(2)} = \frac{m_{p(2)}}{\rho_2} = \frac{40,7}{1,398} = 29,1 \text{ см}^3$$

$$\text{и } V_{p(1)} = \frac{m_{p(1)}}{\rho_1} = \frac{81,5}{1,143} = 71,3 \text{ см}^3.$$

Следовательно, для приготовления 100 см^3 30%-го раствора серной кислоты необходимо отмерить мерным цилиндром $29,1 \text{ см}^3$ 50%-го раствора и $71,3 \text{ см}^3$ 20%-го раствора и прилить концентрированный раствор к разбавленному.

Пример 3. Приготовить 100 см^3 водного раствора хлорида натрия с концентрацией 20 % масс. из кристаллической соли.

Арифметический метод

Из математической формулы для расчёта массовой доли выразим массы раствора и растворённого вещества:

$$\omega_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{в}}}{V_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{р}}};$$

$$m_{\text{р}} = V_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{р}};$$

$$m_{\text{в}} = V_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{р}} \cdot \omega_{\text{в}}.$$

Выпишем из приложения значения плотности раствора, вычислим массы раствора, растворённого вещества и воды:

$$\rho_{\text{р}} = 1,151 \text{ г/см}^3;$$

$$m_{\text{р}} = 100 \cdot 1,151 = 115,1 \text{ г};$$

$$m_{\text{в}} = 100 \cdot 1,151 \cdot 0,20 = 23 \text{ г};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р}} - m_{\text{в}} = 115,1 - 23 = 92,1 \text{ г или } 92,1 \text{ см}^3.$$

Следовательно, для приготовления 100 см³ 20%-го раствора хлорида натрия необходимо взять навеску кристаллического хлорида натрия массой 23 г на теххимических весах, отмерить мерным цилиндром 92,1 см³ воды и растворить соль в воде при перемешивании.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Окислительно-восстановительные процессы.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Усвоить сущность окислительно-восстановительных реакций, изучить влияние среды на характер окисления-восстановления, овладеть техникой составления уравнений этих реакций.

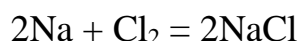
2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Окислительно-восстановительными называют реакции, в которых изменяются степени окисления элементов.

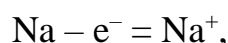
Под **степенью окисления** понимают условный заряд элемента, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов. В простых веществах степень окисления элемента всегда равна нулю. В сложных соединениях степень окисления можно рассчитать, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю.

Окислением называется отдача электронов, сопровождающаяся повышением степени окисления элемента. **Восстановление** – это присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления элемента. Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называют **восстановителем**, а вещество, содержащее восстанавливающийся элемент – **окислителем**. Атомы окислителя имеют свободные орбитали, на которые они принимают электроны.

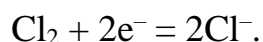
Например, при взаимодействии натрия с хлором:



натрий окисляется и является восстановителем:



а хлор восстанавливается и является окислителем:



Атомы в высшей степени окисления (Pb^{+4} , N^{+5} , Cr^{+6} , Mn^{+7} , S^{+6}) проявляют только свойства окислителя, т. к. содержат незаполненные орбитали. Атомы в низшей степени окисления (I^- , S^{-2} , N^{-3} , As^{-3}) являются только восстановителями, поскольку их валентные орбитали полностью заняты электронами. Атомы в промежуточной степени окисления (P^{+3} , As^{+3} , N^{+3} , S^{+4}) в ре-

акциях с сильными окислителями проявляют свойства восстановителя, а при взаимодействии с сильными восстановителями – свойства окислителя.

К **важнейшим окислителям** относят:

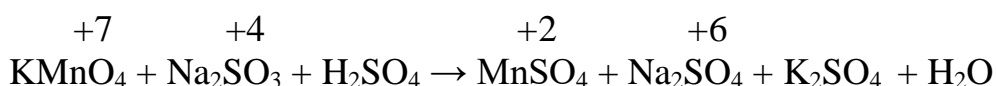
- свободные неметаллы (галогены, сера, кислород);
- многие кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления (NO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , ClO_4^- и др.);
- катионы металлов в высшей или близкой к ней степени окисления (Sn^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+});
- соединения, содержащие H^+ .

К **важнейшим восстановителям** относят:

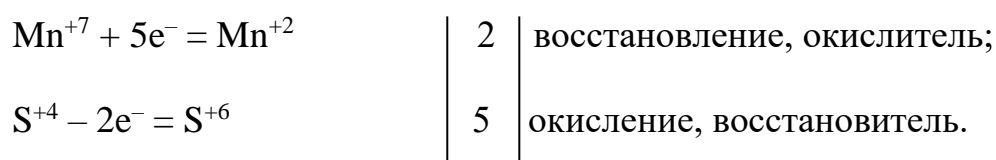
- свободные металлы (алюминий, магний, натрий, цинк и др.);
- соединения металлов в низшей положительной степени окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+);
- некоторые свободные неметаллы, например, углерод, водород;
- соединения неметаллов, имеющих отрицательные степени окисления (например, HBr , HI , H_2S и их соли, NH_3).

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: **метод электронного баланса** и **метод ионно-электронного баланса (полуреакций)**.

При использовании метода **электронного баланса** определяют степень окисления элементов в молекулах и ионах исходных веществ и продуктов реакции, затем записывают уравнения процессов окисления и восстановления. После этого составляют электронный баланс, в котором подбирают коэффициенты, чтобы число электронов, отданных всеми частицами восстановителей, равнялось числу электронов, присоединенных всеми частицами окислителей в данной реакции. Например, для реакции:



составляют **схему электронного баланса**:

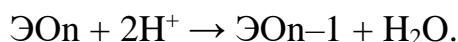


Коэффициенты электронного баланса проставляют в правой и левой частях уравнения перед молекулами, содержащими атомы окислителя и восстановителя. Затем уравнивают число катионов и анионов, атомы которых не изменили свои степени окисления, и определяют коэффициенты перед средой. В результате уравнение реакции принимает следующий вид:

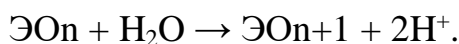


В методе *ионно-электронного баланса* при составлении полуреакций записывают вещества в реальной форме их существования в растворе (в виде простых или сложных ионов, атомов или молекул). Полуреакции точнее отражают истинные изменения состава веществ и учитывают изменение водородного показателя.

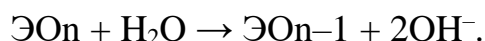
Ионно-электронные схемы составляются различно в зависимости от реакции среды. В *среде сильных кислот*, если нужно отнять у соединения атом кислорода, его связывают с помощью ионов водорода в молекулу воды:



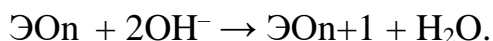
Если нужно добавить атом кислорода, используют молекулу H_2O , при этом освобождаются два иона H^+ :



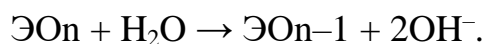
В *среде сильных оснований* при необходимости отнять у соединения атом кислорода добавляют молекулу воды, при этом освобождаются гидроксид-ионы:



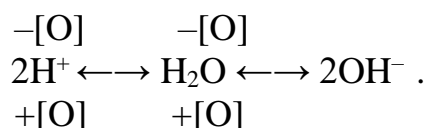
Если нужно добавить атом кислорода, используют гидроксид-ионы с образованием молекулы воды:



В *нейтральной среде*, если нужно отнять кислород, добавляют молекулу воды и получают гидроксид-ионы:



Таким образом, для любой среды изменение её pH при уравнивании кислорода может быть отражено схемой:

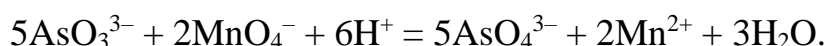


Например, в реакции:



при окислении атомов мышьяка ион AsO_3^{3-} превращается в ион AsO_4^{3-} , а при восстановлении атомов марганца ион MnO_4^- превращается в ион Mn^{2+} .

Число принятых или отданных электронов рассчитывают из условия равенства суммы зарядов частиц в левой и правой частях каждой полуреакции. Далее после умножения полуреакций на соответствующие коэффициенты их объединяют путем сложения и получают ионно-молекулярное уравнение:



В итоге на его основе составляют общее уравнение в молекулярной форме:

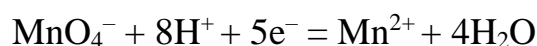


Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности веществ служат их *электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы*. Их стандартные величины (φ° , или E°), измеренные при 25 °С в растворах с активностями (концентрациями) всех компонентов полуреакций, равными 1, приводятся в справочной литературе (см. табл.).

Направление окислительно-восстановительной реакции определяют путем сравнения электродных потенциалов окислителя и восстановителя. Реакция протекает в том направлении, в котором выполняется условие:

$$\varphi^\circ_{\text{окислителя}} > \varphi^\circ_{\text{восстановителя}}.$$

Эквивалентом в окислительно-восстановительной реакции является та часть молекулярной массы окислителя или восстановителя, которая теряет или приобретает один электрон. Один и тот же окислитель или восстановитель может характеризоваться несколькими значениями эквивалентов в зависимости от партнера и условий протекания данной реакции. Так, в реакции восстановления перманганата калия в кислой среде:



молярная масса эквивалентов равна:

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

3. Экспериментальная часть

Опыт 1. Реакции взаимодействия металлов

На внешнем электронном слое атомов металлов небольшое число электронов. Поэтому такие атомы легко окисляются (отдают электроны), благода-

ря низким значениям электродных потенциалов и потенциала ионизации, превращаясь в катионы.

1.1. Взаимодействие металлов с солями

В две пробирки внесите по 10–12 капель растворов: в первую – сульфата меди (II), во вторую – сульфата цинка. В обе пробирки опустите по железной полоске или по одному гвоздю, предварительно зачищенных наждачной бумагой. Через 2–3 минуты наблюдайте появление на поверхности железа красного налёта меди в первой пробирке.

Добавьте в эту пробирку 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Интенсивное посинение раствора указывает на появление в растворе катионов Fe^{2+} ($K_3[Fe(CN)_6]$ – реактив на катион Fe^{2+}). Добавьте $K_3[Fe(CN)_6]$ во вторую пробирку. Наблюдается ли появление синей окраски?

Сравните электродные потенциалы исследуемых систем и подтвердите расчётом, почему в одном случае реакция идет, а в другом – нет. Окислителем или восстановителем является железо в реакции его взаимодействия с сульфатом меди (II)? Напишите молекулярные и электронные уравнения реакций.

1.2. Взаимодействие металлов с кислотами

Возьмите две пробирки, в одну поместите кусочек цинка, в другую – кусочек меди. В пробирку с цинком налейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты (работайте в вытяжном шкафу) и нагрейте. К выделяющемуся газу над пробиркой поднесите предварительно смоченную солью свинца фильтровальную бумагу. Появление темного пятна на бумаге означает образование на ней соединения PbS . Какой газ способствовал образованию этого соединения?

В пробирку с медью также прилейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты. Нагрейте пробирку и к выделяющемуся газу поднесите предварительно смоченную дистиллированной водой лакмусовую или универсальную индикаторную бумагу. Что наблюдаете? По запаху подтвердите природу выделяющегося газа (соблюдайте осторожность!). Каким стал цвет бумажки и почему?

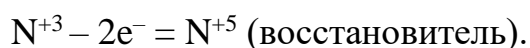
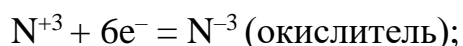
Запишите уравнения реакций взаимодействия цинка и меди с концентрированной серной кислотой. Составьте к ним электронно-ионные уравнения и расставьте коэффициенты в уравнениях. Подтвердите теоретически возможность протекания проведенных процессов, сравнивая электродные потенциалы систем.

Опыт 2. Окислительно-восстановительная двойственность

Соединения, в состав которых входят атомы элементов, находящихся в промежуточной степени окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Например, в состав азотистой кислоты HNO_2 и её солей (нитритов) входит атом азота, степень окисления которого равна +3. Минимальная степень окисления азота равна -3, а максимальная +5 (что соответствует положению этого элемента в таблице Д. И. Менделеева). Следовательно, +3 – это промежуточная степень окисления атома азота. Поэтому нитриты могут проявлять как свойства окислителей, так и свойства восстановителей в зависимости от партнера в реакции.

В электронных схемах эти процессы можно записать так:



2.1. Соединения серы (IV) в окислительно-восстановительных реакциях

В одну пробирку внесите 10–12 капель раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в другую – такое же количество раствора сульфида натрия и отметьте окраску растворов. В обе пробирки добавьте по несколько капель 2н. серной кислоты и по 2–3 микрошпателя кристаллического сульфита натрия Na_2SO_3 .

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

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

2.2. Окислительные и восстановительные свойства соединений олова (II)

Внесите в пробирку 8–10 капель раствора хлорида олова (II) SnCl_2 и кусочек цинка. Что происходит с поверхностью цинка? Запишите наблюдения и составьте уравнение реакции.

В другую пробирку внесите по несколько капель FeCl_3 (или другой соли Fe^{3+}) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте окраску раствора; прибавьте к нему несколь-

ко капле раствора хлорида олова (II), который при этом переходит в хлорид олова (IV).

Как изменилась окраска раствора? Интенсивно синий цвет в присутствии $K_3[Fe(CN)_6]$ указывает на появление ионов Fe^{2+} в растворе. Запишите уравнение реакции взаимодействия $SnCl_2$ и $FeCl_3$. Какой вывод можно сделать о свойствах Sn^{2+} в реакциях?

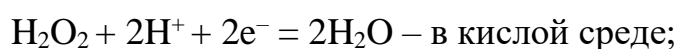
Подтвердите расчётом теоретическую возможность проделанных реакций, сравнивая электродные потенциалы соответствующих систем.

2.3. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода

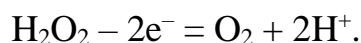
В одну пробирку внесите 10–12 капель йодида калия KI, в другую – такое же количество раствора перманганата калия $KMnO_4$, в обе пробирки добавьте по 2–3 капли 2н. раствора серной кислоты. Отметьте окраску растворов.

В обе пробирки прибавьте по 5–6 капель 3%-го раствора пероксида водорода H_2O_2 . Как изменилась окраска в обоих случаях? Какова степень окисления атома кислорода в H_2O_2 ?

Напишите уравнения реакций, учитывая, что пероксид водорода восстанавливается в зависимости от среды по схеме:



При взаимодействии с сильными окислителями ($KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ и др.) H_2O_2 окисляется:

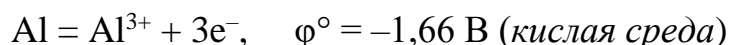


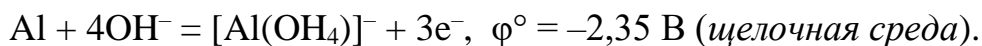
Сделайте вывод о характере свойств пероксидов в проведенных реакциях. Подтвердите расчётом теоретическую возможность протекания указанных процессов.

Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов

Характер протекания окислительно-восстановительных процессов может зависеть от реакции среды.

Например, продукты реакций растворения алюминия и электродные потенциалы этих процессов различаются в зависимости от реакции среды:



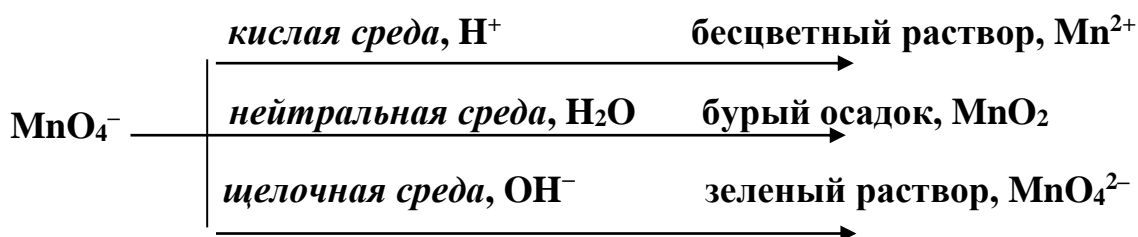


В три пробирки внесите по 10–12 капель раствора перманганата калия KMnO_4 . В одну пробирку добавьте 5 капель 2н. серной кислоты, во вторую – 8 капель 2н. раствора щёлочи.

Во все три пробирки внесите по одному микрошпателью кристаллического нитрита калия KNO_2 и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов. (Можно использовать вместо KNO_2 кристаллический сульфит натрия Na_2SO_3). Отметьте изменение окраски растворов во всех трех случаях.

Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом калия (или сульфитом натрия) в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Следует иметь в виду, что ион MnO_4^- , придающий раствору малиновую окраску, в зависимости от среды восстанавливается до различных продуктов по схеме:

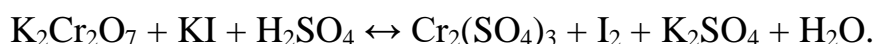


В какой среде 1 моль перманганат-иона принимает более всего электронов и является наиболее сильным окислителем?

Опыт 4. Направление окислительно-восстановительных процессов

Сопоставляя величины электродных потенциалов соответствующих систем, можно определить направление, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция.

Исследуйте возможность протекания в прямом или обратном направлении следующей реакции:



Для этого в одну пробирку внесите по 2–3 капли растворов дихромата калия и серной кислоты, затем добавьте 2–4 капли йодида калия. Почему раствор окрасился в зеленовато-коричневый цвет?

В другую пробирку внесите по 2–3 капли растворов сульфата хрома (III) и сульфата калия; добавьте к ним 1–2 капли йодной воды. Наблюдается ли обесцвечивание йода?

Какое заключение на основании результатов опыта можно сделать о направлении протекания исследуемой реакции?

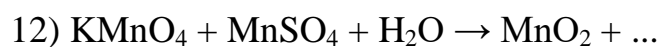
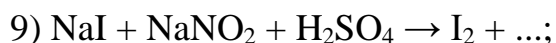
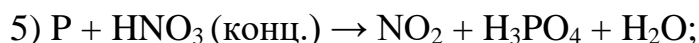
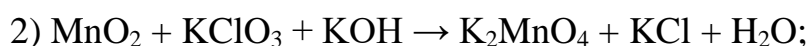
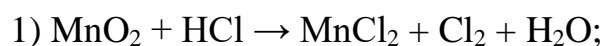
Составьте уравнения полуреакций и расставьте коэффициенты в уравнении. Выпишите из таблицы электродные потенциалы соответствующих систем и сравните их значения. Установите окислитель и восстановитель.

Теоретически обоснуйте направление реакции, которое должно удовлетворять условию:

$$\varphi^{\circ}_{\text{окислителя}} > \varphi^{\circ}_{\text{восстановителя}}$$

4. Индивидуальные задания

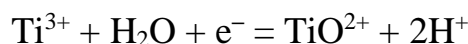
Подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методами электронного или ионно-электронного баланса, укажите окислители и восстановители.



- 14) $\text{MgI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 15) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \dots$;
- 16) $\text{MnCl}_2 + \text{KBrO} + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$;
- 17) $\text{FeSO}_4 + \text{NaClO} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$;
- 18) $\text{CrCl}_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$;
- 19) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$;
- 20) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 21) $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 22) $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$;
- 23) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$;
- 24) $\text{CuCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \dots$
- 25) $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \dots$;
- 26) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \dots$;
- 27) $\text{SO}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \dots$;
- 28) $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \dots$

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Электродный потенциал системы



составляет 0,10 В. Можно ли восстановить соединения Ti (IV) в Ti (III) металлическим кадмием?

2. Вычислите молярную массу эквивалентов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для реакции:



Ответ: 48 г.

3. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов 10%-го раствора KIO_3 ($\rho = 1,09$ г/мл) в реакции:



Ответ: 2,55 моль/л.

4. Химические соединения HBr , HI , H_2S и NH_3 являются типичными восстановителями. Могут ли они взаимодействовать между собой? Дайте мотивированный ответ.

5. Пероксид водорода и сернистая кислота в зависимости от условий могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность. Способны ли они реагировать между собой? Ответ мотивируйте.

6. В лабораторных условиях хлор можно получить взаимодействием перманганата калия с соляной кислотой. Сколько хлора получится из 0,5 л 0,54н. раствора KMnO_4 при избытке HCl ?

Ответ: 2,8 л.

7. Старые картины, написанные свинцовыми белилами $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, со временем темнеют за счет образования на поверхности сульфида свинца PbS черного цвета. Картины можно «обновить», если протереть раствором пероксида водорода; при этом образуется сульфат свинца (II) белого цвета. Напишите реакцию «обновления»; укажите окислитель и восстановитель.

8. Бертолетову соль KClO_3 можно получить пропусканием хлора через горячий раствор гидроксида калия. Какой объем хлора потребуется для его реакции с 800 л 1н. раствора KOH .

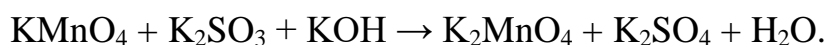
Ответ: 8960 л.

9. Определите массу перманганата калия, необходимого для приготовления 0,5 л 0,2н. раствора, предназначенного для изучения окислительных свойств вещества в кислой среде:



Ответ: 3,16 г.

10. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов сульфита калия, в 500 мл раствора которого содержится 1,74 г этого вещества, предназначенного для изучения его восстановительных свойств в щелочной среде:



11. Определите массу пероксида водорода H_2O_2 , необходимую для приготовления 250 мл 0,2н. раствора, если он предназначен для изучения окислительных свойств этого вещества в щелочной среде.

Ответ: 0,85 г.

12. Графит массой 6 г растворяется при нагревании в серной кислоте. Сколько мл 12н. раствора H_2SO_4 потребуется теоретически для этого процесса?

Ответ: 166,7 мл.

13. Рассчитайте массу пероксида водорода H_2O_2 , которая потребуется для приготовления 250 мл 0,05н. раствора при его использовании в качестве восстановителя.

Ответ: 0,21 г.

5.2. Гальванические элементы

Цель работы

Изучить процессы, протекающие на электродах в гальванических элементах. Научиться определять направление окислительно-восстановительных процессов.

Общие положения

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, протекающие в электрохимических системах, называют *электрохимическими процессами*. Их можно разделить на две основные группы:

- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Простейшая *электрохимическая система* состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Ионным проводником (проводником II рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. *Электродами* называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники I рода) и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым внешней цепью электрохимической системы. Электрохимические системы гетерогенны. *Окислительно-восстановительные реакции* в них протекают на поверхности раздела фаз.

Приложение

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Элемент	Уравнение реакции	φ° , В
Азот	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,94
Водород	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,00
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	- 0,44
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
Йод	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+ 0,54
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	- 0,41
Кислород	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,77
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	+ 0,88
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,68
Марганец	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0,54
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,67
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+ 0,34
Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	- 0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
Свинец	$\text{PbSO}_4(\text{к}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{PbS}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,30
Сера	$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	- 0,51
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,17
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,45
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,31
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0,93
Хром	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	- 0,76

На поверхности раздела фаз, например, металлического электрода, устанавливается равновесие



При этом металл и электролит оказываются разноименно заряженными и между ними возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* или потенциалом электрода. В зависимости от вида электрода (металлический, газовый, редокси – окислительно-восстановительный и др.) электродный потенциал называют окислительно-восстановительным или редокси-потенциалом, потенциалом сопряженных окислительно-восстановительных пар, окислительным потенциалом и т.д. Для всех видов электродов мы будем пользоваться термином «электродный потенциал». Для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов, так как их абсолютные значения экспериментально определить невозможно. В качестве электрода сравнения чаще всего используют *стандартный водородный электрод*, потенциал которого условно принимается равным нулю.

Величина электродного потенциала зависит от природы веществ-участников электродного процесса, от соотношения концентраций (точнее активностей) окисленной и восстановленной форм этих веществ, от температуры, природы растворителя, рН среды и др. Электродный потенциал, возникающий при *стандартных условиях* (активность – 1 моль/л, давление для газообразных веществ – 101325 Па, температура – 298 К), называют *стандартным электродным потенциалом* (E°). Значения E° некоторых окислительно-восстановительных (электрохимических) систем приведены в Приложении. При расчёте E для условий, отличных от стандартных, используют *уравнение Нернста*:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^x_{\text{окисл.}}}{a^y_{\text{восст.}}}$$

или

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a^x_{\text{окисл.}}}{a^y_{\text{восст.}}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в элементарном электродном процессе; F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль; $a_{\text{окисл.}}$ и $a_{\text{восст.}}$ – активности (для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций $a \approx c$, в уравнениях активность можно заменить концентрацией) окисленной и восстановительной форм веществ,

участвующих в электродном процессе, моль/л; x и y – стехиометрические коэффициенты в уравнении электродного процесса.

Для электродного процесса $M^{n+} + n\bar{e} \leftrightarrow M$ окисленной формой металла являются ионы M^{n+} , а восстановленной атомы M . Следовательно, $a_{\text{окисл.}} = [M^{n+}]$, а $a_{\text{восст.}} = [M] = \text{const}$ (активность атомов в металле при постоянной температуре величина постоянная), тогда, подставляя в уравнение Нернста $T = 298 \text{ K}$ и соответствующие значения R и F , получаем

$$E_{M^{n+}/M} = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}]. \quad (*)$$

Величина $E^{\circ}_{M^{n+}/M}$ называется стандартным потенциалом металлического электрода.

Стандартные электродные потенциалы количественно характеризуют окислительную способность окислителя и восстановительную способность восстановителя.

Окислительная способность проявляется в большей степени у того вещества, которое в роли окислителя при одинаковых условиях имеет более высокое значение E° . Восстановительная способность вещества тем выше, чем меньше значение стандартного потенциала полуреакции, где данное вещество является восстановленной формой. Таким образом, при помощи таблицы (см. Приложение) стандартных электродных потенциалов можно составлять уравнения различных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, а также решать вопрос о направлении этих реакций и полноте их протекания.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо сравнить стандартные потенциалы окислительно-восстановительных (редокси) электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором выполняется условие:

$$E^{\circ}_{\text{окислителя}} > E^{\circ}_{\text{восстановителя}} \quad \text{или} \quad E^{\circ} > 0,$$

где $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{окислителя}} - E^{\circ}_{\text{восстановителя}}$.

В этом случае $\Delta G < 0$, так как

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ},$$

где ΔG° – энергия Гиббса, кДж/моль; F – число Фарадея, Кл; n – число передаваемых электронов от восстановителя к окислителю.

Гальванический элемент – это химический источник электрического тока. Действие гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. При этом **окисление** протекает на **аноде**, а **восстановление** – на **катоде**. Поэтому при работе гальванического элемента электрод с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве **катада** (заряжен положительно), а электрод с более низким – в качестве **анода** (заряжен отрицательно).

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется **электродвижущей силой** (ЭДС) элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катада и анода элемента.

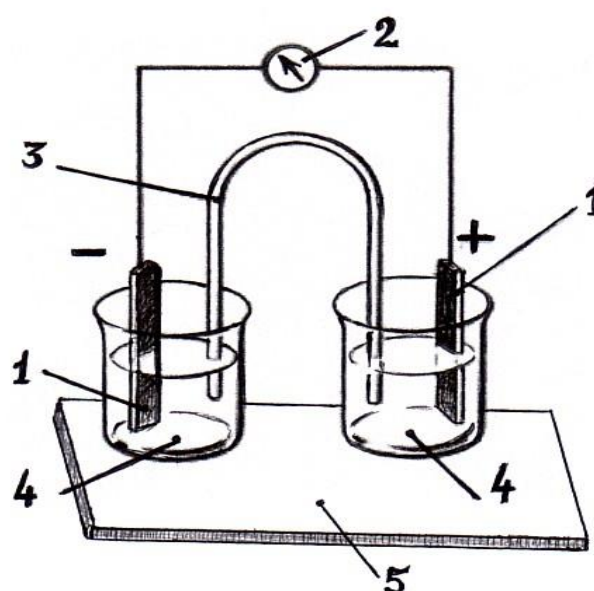
Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: стаканчики, подставка с гальванометром к прибору для гальванического элемента, электролитный мостик, цинковые и медные электроды, пробирки, пипетки, стеклянные палочки.

Растворы: сульфат меди (1М), сульфат цинка (1М и 0,0001М), хлорид калия (1М и насыщенный), серная кислота (2н.), соль Мора (2н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5М).

Опыт 1. Составление медно-цинкового элемента

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов – металлов, погруженных в растворы электролитов, последние сообщаются друг с другом обычно через пористую перегородку или электролитный мостик. Схе-



ма гальванического элемента показана на рис. 1.

Рис. 1. Схема гальванического элемента: 1 – электроды; 2 – гальванометр; 3 – электролитный мостик; 4 – стаканчики; 5 – подставка

Выполнение опыта. Составьте медно-цинковый элемент. Для этого один из стаканчиков 4 (рис. 1) заполните 1М раствором сульфата цинка ($ZnSO_4$), другой – 1М раствором сульфата меди (II) ($CuSO_4$). Оба стаканчика поставьте в углубления подставки 5. Соедините стаканчики электролитным мостиком 3, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром (желатин). Соедините электроды 1 с гальванометром 2 и опустите в раствор сульфата цинка цинковый электрод, а в раствор сульфата меди (II) – медный. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра, запишите показания гальванометра.

Запись данных опыта. Нарисуйте схему медно-цинкового элемента. На схеме укажите анод, катод и направление движения электронов во внешней цепи и ионов в растворе.

Напишите уравнения электродных процессов (полуреакций окисления и восстановления, протекающих соответственно на аноде и катоде) и суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Выпишите (см. Приложение) числовые значения стандартных потенциалов цинкового и медного электродов и вычислите ЭДС гальванического элемента. Сравните расчетное значение ЭДС с показанием гальванометра.

Опыт 2. Составление концентрационного гальванического элемента

Гальванический элемент может быть составлен и из электродов, изготовленных из одного и того же материала. Гальванические элементы, составленные из таких электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита различной концентрации, называются **концентрационными**.

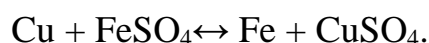
Выполнение работы. Наполните стаканчики 4 (рис. 1) растворами сульфата цинка разной концентрации: один стаканчик – 1М $ZnSO_4$, другой – 0,0001М $ZnSO_4$. Соедините стаканчики электролитным мостиком 3. Опустите в каждый стаканчик цинковые электроды 1, соединив последние с гальванометром 2. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра. Запишите показания гальванометра.

Запись данных опыта. Нарисуйте схему концентрационного гальванического элемента. Укажите на схеме анод, катод, концентрации растворов, в которые опущены электроды, и направление движения электронов во внешней цепи.

Напишите уравнения электродных процессов. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов (см. Приложение) и уравнением Нернста для металлического электрода (*), определите потенциал каждого электрода и вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента. Как и в опыте 1, ЭДС концентрационного гальванического элемента равна разности потенциалов составляющих его электродов. Сравните вычисленное значение ЭДС с показанием гальванометра.

Опыт 3. Направление окислительно-восстановительных процессов

Определите направление окислительно-восстановительной реакции:



Выполнение опыта. Возьмите две пробирки. В одну из них внесите несколько кусочков металлической меди и добавьте 1 мл раствора FeSO_4 (соли Мора). В другую пробирку налейте 1–2 мл раствора медного купороса CuSO_4 , опустите в него железный гвоздь.

Через 5–10 минут осмотрите поверхность металлов из обеих пробирок, предварительно промыв их небольшим количеством воды. Почему на поверхности железного гвоздя появился красный налет?

Проанализируйте свои наблюдения и сделайте вывод о направлении (прямое или обратное) протекания данной окислительно-восстановительной реакции.

Запись данных опыта. Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления для протекающей окислительно-восстановительной реакции. Рассмотрите данную реакцию как процесс, протекающий при работе гальванического элемента. Выпишите значения соответствующих стандартных электродных потенциалов (см. Приложение) и вычислите ЭДС.

Положительное значение ЭДС свидетельствует о правильности сделанного вывода относительно направления самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции при данных условиях. Отметьте тот факт, что окислителем является окисленная форма той полуреакции (электродного процесса), которая характеризуется более высоким электродным потенциалом, а восстановителем – восстановленная форма полуреакции (электродного процесса), характеризуемой меньшим потенциалом.

Контрольные вопросы

1. Вычислите потенциалы металлов, находящихся в контакте с растворами их солей с заданной активностью, (моль/л) катиона:

- а) Fe/FeSO_4 , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01$;
- б) $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1$;
- в) $\text{Cr}/\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,001$;
- г) Ag/AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] = 0,00001$;
- д) Zn/ZnSO_4 , $[\text{Zn}^{2+}] = 0,0001$;
- е) Cu/CuSO_4 , $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001$;
- ж) Cd/CdCl_2 , $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01$.

2. Вычислите ЭДС гальванических элементов, представленных ниже схемами в ионной форме:

- а) $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$;

- б) $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$;
 в) $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$;
 г) $\text{Mn} \mid \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$;
 д) $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$;
 е) $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$;
 ж) $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Pd}^{2+} \mid \text{Pd}$,

если все растворы электролитов одномолярные. Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев?

3. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, состоящего из цинковых электродов, опущенных в раствор ZnSO_4 с активностью катиона Zn^{2+} (моль/л):

- а) 0,01 и 0,02; б) 0,3 и 0,4; в) 0,4 и 0,05; г) 0,6 и 0,07; д) 0,8 и 0,09; е) 0,01 и 0,7; ж) 0,02 и 0,4.

4. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов.

5. Определите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать при стандартных условиях приведенные ниже окислительно-восстановительные реакции:

- а) $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$;
 б) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 в) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 г) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$;
 д) $\text{SnCl}_4 + \text{KI} \leftrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{I}_2 + \text{KCl}$;
 е) $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} \leftrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 ж) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Электролиз водных растворов. Коррозия металлов

6.1 Коррозия металлов

Цель работы

Изучение процесса коррозии и некоторых методов защиты металлов от коррозии.

Общие положения

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

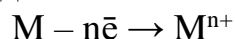
По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

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

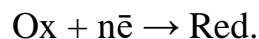


Электрохимическая коррозия происходит в средах, имеющих ионную проводимость (в растворах электролитов, во влажном воздухе, в почве) и сопровождается возникновением внутри металла электрического тока в результате образования *коррозионных гальванических элементов*. Последние образуются вследствие энергетической неоднородности отдельных участков поверхности металла, дефектов структуры, наличия примесей, контактов разнородных металлов в присутствии электролита, разности температур и т.д.

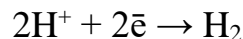
Движущей силой электрохимической коррозии является разность электродных потенциалов пассивных (катодных) и активных (анодных) участков. При этом происходит анодное окисление металла



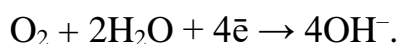
и катодное восстановление окислителя (Ox)



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



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



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

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

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

Методы для борьбы с коррозией основаны на

- 1) изменении свойств агрессивной среды, добавляя в нее небольшие количества веществ – замедлителей коррозии, называемых *ингибиторами*;
- 2) изменении свойств корродирующего металла путем легирования, т.е. введения в его состав определенных компонентов (хрома, никеля, вольфрама и др.), вызывающих пассивирование металла;
- 3) изолировании металла от среды путем создания на его поверхности защитной пленки;
- 4) применении электрохимической защиты.

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

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

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

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

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

К **электрохимическим методам** относятся:

- а) протекторная защита путем присоединения к конструкции более активного металла (протектора), который является анодом и окисляется;
- б) защита за счет извне приложенного тока, для чего металлическое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, становится катодом и не окисляется.

Экспериментальная часть

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

Растворы: соляная кислота (0,1н., 2н., плотностью 1,19 г/см³), серная кислота (2н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5н.), азотная кислота (плотностью 1,4 г/см³), сульфат меди (II) (0,5н.), хлорид меди (II) (0,5н.).

Опыт 1. Электрохимическая коррозия металлов

а) Фиксация процесса электрохимической коррозии

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

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

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

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

- а) о чем свидетельствует отклонение стрелки гальванометра?
- б) существует ли аналогия между коррозионными процессами и процессами, протекающими при работе гальванического элемента как источника тока?
- в) анодом или катодом является корродирующий металл?
- г) свидетельствует ли синее окрашивание раствора в присутствии гексацианоферрата (III) калия об окислении железа?

Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

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

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

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

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

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

Опыт 2. Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия

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

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

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

Опыт 3. Защита металлов от коррозии

а) Пассивация алюминия

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

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

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

б) Анодные и катодные металлические покрытия

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

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

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

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

в) Действие ингибитора на процесс коррозии железа

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

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

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакции взаимодействия железа с серной кислотой и полученного сульфата железа (II) с гексацианоферратом (III) калия. В выводах укажите, какое действие оказал уротропин на скорость коррозии железа.

Контрольные вопросы

1. В чем отличие электрохимической коррозии от химической? Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?
2. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо?
3. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее?
4. Какой металл будет первым разрушаться в процессе коррозии в следующих парах: алюминий – медь, медь – никель, железо – никель?
5. В каком случае коррозия железа при повреждении покрытия будет происходить быстрее: в случае хромированного железа или никелированного?
6. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Каков состав продуктов коррозии железа?
7. Возможна ли коррозия олова в водном растворе с рН 6 при контакте с воздухом. При каких значениях рН возможна коррозия с выделением водорода?
8. Приведите примеры металлов, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем рН: а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.
9. Приведите пример катодного покрытия для никеля. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в аэрируемом водном растворе и в солянокислой среде при частичном нарушении такого покрытия.
10. Приведите пример анодного покрытия для кадмия. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в сернокислом растворе и во влажном воздухе при частичном нарушении такого покрытия.
11. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
12. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с рН 10 в контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

6.2 Электролиз водных растворов

Цель работы

Изучить особенности химических реакций под действием электрического тока.

Общие положения

Электролиз – это совокупность процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. Как в гальваническом элементе, электрод, на котором происходит восстановление частиц вещества, называют *катодом*, а электрод, на котором происходит окисление, называют *анодом*. Но при электролизе катод – это отрицательный полюс, а анод – положительный полюс электролизера.

Если система содержит несколько различных окислителей, то *на катоде* будет восстанавливаться наиболее активный из них, т.е. окисленная форма частиц той электрохимической системы, которой отвечает *наибольшее значение* электродного потенциала.

Аналогично при наличии в системе, подвергающейся электролизу, нескольких восстановителей *на аноде* будет окисляться, восстановленная форма частиц той электрохимической системы, которая характеризуется *наименьшим значением* электродного потенциала.

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

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

Электролиз водных растворов имеет ту особенность, что молекулы растворителя воды могут конкурировать с ионами электролита, участвуя в процессах как на катоде, так и аноде. При этом необходимо учитывать потенциалы разложения воды, сильно зависящие, например, от водородного показателя среды рН (см. таблицу).

Электродные потенциалы разложения воды

Вода как окислитель (на катоде)			Вода как восстановитель (на аноде)		
рН	Реакция	Е, В	рН	Реакция	Е, В
0	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,0	0	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+1,2 3

7	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,41	7	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+0,8 2
14	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,83	14	$4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,4 0

Электроды могут быть изготовлены из активного или пассивного материала (графитовые, платиновые). В последнем случае электродный потенциал материала анода выше, чем у частиц раствора, способных окисляться, и металл будет только проводником электронов, а процесс на нем будет протекать как на инертном электроде (нерастворимом).

Если же электродный потенциал металла анода будет меньше, чем у других участников окисления, окисляться (т.е. растворяться) будет сам материал анода. Процессы с растворимым анодом в практике используют, например, для рафинирования металлов (медь, никель и др.).

Количественные соотношения электролиза были установлены Фарадеем и излагаются двумя законами.

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

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

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

Математически законы Фарадея отражает следующее уравнение:

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot t}{F},$$

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

Экспериментальная часть

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

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

Описанные ниже опыты проводят на установке, представленной на рис. 2. Электролизер заполнен рабочим раствором соли на $\frac{3}{4}$ объема. После каждого опыта электролизер и электроды тщательно промывают проточной водой.

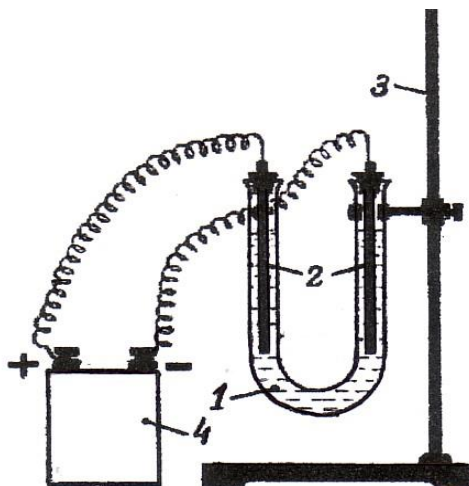


Рис. 2. Прибор для электролиза:

1 – U-образный электролизер, 2 – электроды, 3 – штатив, 4 – источник постоянного тока

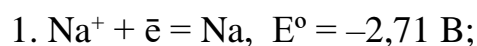
Опыт 1. Электролиз раствора сульфата натрия

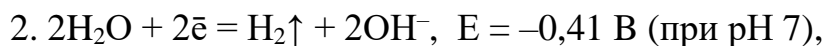
Выполнение работы. В пробирке смешайте приблизительно $\frac{1}{2}$ объема пробирки раствора сульфата натрия с $\frac{1}{4}$ объема пробирки раствора лакмуса и смесь перенесите в электролизер. В оба колена электролизера опустите графитовые (инертные) электроды, присоединенные к источнику тока. Пропустите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

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



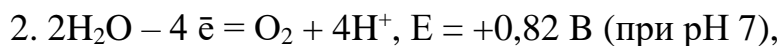
На катоде из двух возможных процессов восстановления:





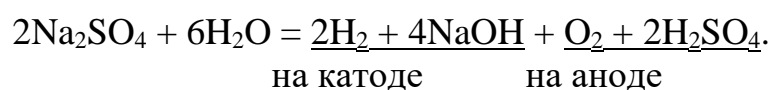
выбираем тот, которому отвечает *большее значение электродного потенциала*, т.е. процесс *восстановления воды*.

На аноде из двух возможных процессов окисления:



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

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



Опыт 2. Электролиз раствора йодида калия

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

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

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

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата меди (II)

Выполнение работы. Налейте в электролизер раствор сульфата меди CuSO_4 . Опустите черные графитовые электроды и пропустите в течение нескольких минут через раствор электрический ток. Наблюдайте, как изменяется цвет раствора, выделяется ли газ на электродах, отметьте появление на поверхности одного из электродов красного налета.

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

Опыт 4. Электролиз с растворимым анодом

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

Запись данных опыта. Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и аноде. Учтите, что в данном опыте число конкурирующих восстановителей на аноде возрастает до трех: H_2O , SO_4^{2-} , Cu . Сравните величины электродных потенциалов для каждого из них, определите реализуемый процесс и сопоставьте с наблюдениями. Сделайте вывод. С какой целью можно использовать процессы электролиза с растворимым анодом?

Контрольные вопросы

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

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	NiCl_2	NaBr	KOH	FeSO_4	CaI_2	H_2SO_4	CoBr_2

2. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации катионы?

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	Fe^{2+} Pb^{2+} Ag^+	Sn^{2+} Hg^{2+} Ni^{2+}	Bi^{3+} Zn^{2+} Fe^{2+}	Pt^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+}	Sn^{2+} Cu^{2+} Co^{2+}	Pd^{2+} Cd^{2+} Cu^{2+}	Cr^{3+} Zn^{2+} Ag^+

Запишите полуреакции катодных процессов.

3. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора:

Вариант	Задание
1	NiSO_4 , анод из никеля
2	AgNO_3 , анод из серебра
3	CrCl_3 , анод из хрома
4	ZnSO_4 , анод из цинка
5	CoCl_2 , анод из кобальта
6	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, анод из кадмия
7	SnCl_2 , анод из олова
8	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, анод из свинца
9	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, анод из индия
10	MnSO_4 , анод из марганца
11	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, анод из висмута
12	PdCl_2 , анод из палладия
13	VSO_4 , анод из ванадия
14	FeCl_2 , анод из железа

Техника безопасности

При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории, изложенные в инструкции по технике безопасности.

Особое внимание следует уделить работе по электролизу водных растворов. Электролизер включать и выключать следует сухими руками. Нельзя касаться электродов, находящихся под напряжением.

Приложение

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем при 298 К

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение электродного процесса	$E^\circ, \text{В}$
1	2	3	4
Al^{3+}	Al (к.)	Алюминий $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,66
Ba^{2+}	Ba (к.)	Барий $\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	2,91
Be^{2+}	Be (к.)	Бериллий $\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,85
2Br^-	$\text{Br}_2 \text{ (ж.)}$	Бром $\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,07
V^{2+}	V (к.)	Ванадий $\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}$	-1,18
Bi^{3+}	Bi (к.)	Висмут $\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$	+0,22
2H^+	$\text{H}_2 \text{ (г.)}$	Водород $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,00
Fe^{2+}	Fe (к.)	Железо $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,44
Au^{3+}	Au (к.)	Золото $\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,50
In^{3+}	In (к.)	Индий $\text{In}^{3+} + 3\bar{e} = \text{In}$	-0,34
2IO_3^- $\text{I}_2 \text{ (к.)}$	$\text{I}_2 \text{ (к.)}$ 2I^-	Йод $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+1,19 +0,54
Cd^{2+}	Cd (к.)	Кадмий $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,40
K^+	K (к.)	Калий $\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,92

Продолжение табл.

1	2	3	4
Ca^{2+}	Ca (к.)	Кальций $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,87
O_2 (г.)	H_2O_2	Кислород $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
O_2 (г.)	2OH^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$	+0,40
Co^{2+}	Co (к.)	Кобальт $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,29
Mg^{2+}	Mg (к.)	Магний $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,36
Mn^{2+}	Mn (к.)	Марганец $\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,18
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
Cu^{2+}	Cu (к.)	Медь $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
Na^+	Na (к.)	Натрий $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,71
Ni^{2+}	Ni (к.)	Никель $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,25
Sn^{2+}	Sn (к.)	Олово $\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,14
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Pd^{2+}	Pd (к.)	Палладий $\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,90
Pt^{2+}	Pt (к.)	Платина $\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,19
Hg_2^{2+}	2Hg (ж.)	Ртуть $\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	+0,85
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	Сера $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
SO_4^{2-}	SO_2	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01

Продолжение табл.

1	2	3	4
Ag^+	Ag (к.)	Серебро $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,80
Pb^{2+}	Pb (к.)	Свинец $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,13
Sr^{2+}	Sr (к.)	Стронций $\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	-2,89
Ti^{2+}	Ti (к.)	Титан $\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,60
H_3PO_4	H_3PO_3	Фосфор $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
Cl_2 (г.) HClO	2Cl^- Cl^-	Хлор $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,36 +1,50
Cr^{3+}	Cr (к.)	Хром $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,74
Zn^{2+}	Zn (к.)	Цинк $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Химические свойства металлов

Цель работы

Изучение общих закономерностей протекания реакций металлов с водой и водными растворами кислот и щелочей.

Общие положения

Большинство элементов периодической системы Д. И. Менделеева относятся к металлическим. В обычных условиях металлы являются кристаллическими веществами (за исключением ртути) с высокими координационными числами атомов.

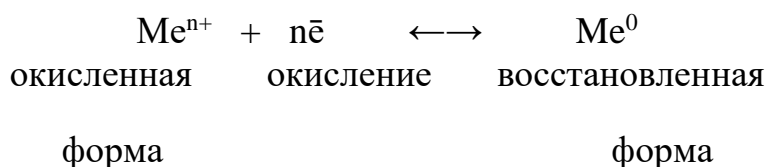
Свойства металлов (физические и химические) прежде всего определяются типом химических связей в металлических кристаллах.

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

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

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

восстановление



Металлы, находясь в восстановленной форме, проявляют восстановительные свойства, а их ионы (окисленная форма) – окислительные. Мерой восстановительной способности металла и окислительной способности его иона в водных растворах электролитов служит электродный потенциал

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$. Стандартные электродные потенциалы φ^0 приведены в табл. 1.

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

Например, если сопоставить тенденции металлов Zn, Ni, Cu к процессу окисления и их ионов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} к процессу восстановления с электродными потенциалами ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$,

$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$), можно сделать заключение, что Zn – самый сильный восстановитель, а Cu – самый слабый восстановитель, тогда как ион Cu^{2+} – наиболее сильный окислитель по сравнению с Ni^{2+} и Zn^{2+} .

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

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

где n – количество электронов (моль), передаваемое в соответствии с уравнением реакции от восстановителя к окислителю, F – постоянная Фарадея. Самопроизвольно слева направо реакция металла с электролитом будет протекать только в том случае, если $\Delta G_{298}^0 < 0$, и следовательно (φ^0 окислителя – φ^0 восстановителя) > 0 , т.е.

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

В воде, в водных растворах щелочей и большинства кислот роль окислителя выполняют ионы H^+ .

Электродный потенциал процесса $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ зависит от концентрации ионов H^+ или рН раствора

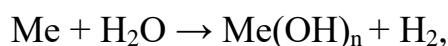
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}.$$

Максимальное значение электродного потенциала водородного электрода в кислой среде ($\text{pH} < 7$), поэтому окислительная способность ионов H^+ в кислой среде наибольшая. Предельные значения электродного потенциала

водородного электрода в различных средах могут быть вычислены по приведенному уравнению:

среда	pH	$\varphi_{2H^+/H_2}, \text{ В}$
кислая	0	$\varphi = -0,059 \cdot 0 = 0$
нейтральная	7	$\varphi = -0,059 \cdot 7 = -0,41$
щелочная	14	$\varphi = -0,059 \cdot 14 = -0,82$

Окисление металлов *водой* протекает по схеме



где n – численное значение заряда иона металла.

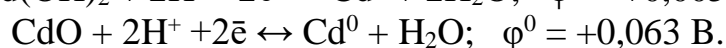
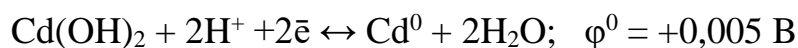
Вероятность осуществления этого процесса зависит от величины электродного потенциала $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ металла и растворимости полученного гидроксида (оксида).

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

Например, электродный потенциал полуреакции кадмия

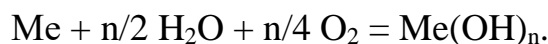


возрастает при образовании на его поверхности оксида или гидроксида кадмия:



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

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



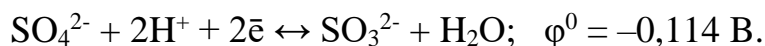
Электродный потенциал кислородного электрода выше, чем электродный потенциал водородного электрода при любых значениях pH (табл. 1).

Растворимость металлов *в кислотах* различна. Она зависит от природы металла и кислоты. Некоторые металлы не растворяются в индивидуальных кислотах. Кислоты по отношению к металлам являются окислителями. В кислотах окислительные свойства могут проявлять как катионы (H^+), так и анионы или молекулы кислоты. В растворах бескислородных кислот (HCl , HBr , HI , H_2S и др.) окислителем может быть только H^+ , так как анион находится в восстановленной форме (табл. 1).

В растворах кислородсодержащих кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 и др.) катион H^+ и анион находятся в окисленной форме и могут быть только окислителями по отношению к металлам. Имея в виду, что из двух окислителей более сильным является тот, окислительно-восстановительный потенциал которого больше по величине, можно определить какой процесс преимущественно протекает при действии кислоты на металл.

Так, в разбавленном растворе серной кислоты роль окислителя выполняет ион H^+ , т.к. электродный потенциал водородного электрода ($\varphi^0_{2H^+/H_2} = 0$) больше окислительно-восстановительного потенциала по-

лууреакции



В концентрированной серной кислоте окислителем является сульфат-ион, т.к. окислительно-восстановительные потенциалы восстановления сульфат-иона больше нуля (табл. 1). Неактивные металлы восстанавливают сульфат-ион до SO_2 , а активные до $-H_2S, S$.

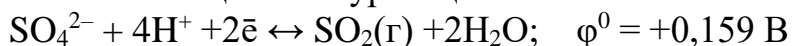
В разбавленном и концентрированном растворах азотной кислоты нитрат-ион NO_3^- более сильный окислитель, чем ион H^+ . Окислительно-восстановительные потенциалы процессов восстановления нитрат-иона больше $\varphi^0_{2H^+/H_2}$. Продукты восстановления азотной кислоты зависят от

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

HNO_3 конц. восстановление до NO_2

HNO_3 разб. восстановление до $NO, N_2O, N_2, NO_2^-, HNO_2$.

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



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

Ряд металлов Fe, Cr, Ni, Ti, Al и др. в концентрированных растворах кислот пассивируются в результате образования на их поверхности оксидных или солевых слоев. В процессе пассивации происходит резкое изменение

электродного потенциала в положительную сторону. Например, железо в активном состоянии имеет $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$, а в пассивном – $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = +1,0\text{В}$. Способность к пассивации зависит от свойств металла. Так, Ni легко переходит в пассивное состояние под действием некоторых органических (уксусной, щавелевой, лимонной) и минеральных (борной, ортофосфорной) кислот; Al – в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; Cr – в разбавленной азотной кислоте; Fe – в концентрированной серной кислоте; Pb – в растворах HCl и H₂SO₄. Металл сохраняет свою пассивность только при определенной концентрации кислоты. Так, низколегированные и высоколегированные стали устойчивы к HNO₃ при концентрации от 30 до 90 %, но повышение концентрации до 94 % приводит к разрушению сталей. Нарушение пассивности металла называется перепассивацией. Причиной этого явления считают образование оксидов металлов с высшей степенью окисления металла, хорошо растворимых в данной среде.

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

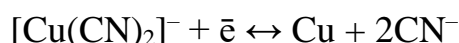
Следует отметить, что смеси некоторых кислот, например азотной с соляной (так называемая «царская водка») или плавиковой с азотной, окисляют даже самые благородные металлы. Механизм окисляющего действия таких кислотных смесей довольно сложен. Растворение металла связано с образованием комплексных ионов.

Значения стандартных электродных потенциалов при комплексообразовании ионов металлов становятся более отрицательными, что приводит к изменению характера окислительно-восстановительных реакций. Например, в кислой среде значение φ^0 для полуреакции $\text{Cu}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$ равно +0,52 В, а в присутствии ионов I⁻ для той же реакции $\varphi^0 = -0,18$ В. Такое различие в значениях φ^0 вызвано комплексообразованием $\text{Cu}^+ + 2\text{I}^- \leftrightarrow [\text{CuI}_2]^-$.

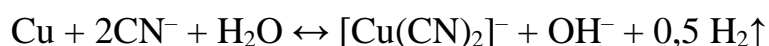
Взаимодействие меди с HI протекает с выделением водорода



Для дицианокупрат (I) аниона значение φ^0 полуреакции

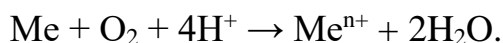


равно –0,43 В. Эта реакция комплексообразования приводит к тому, что медь по отношению к воде оказывается восстановителем и реакция

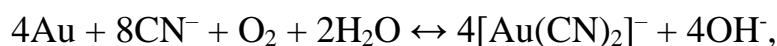


протекает в щелочной среде с выделением водорода.

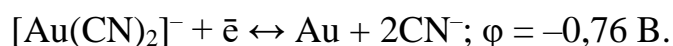
Малоактивные металлы ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > 0$), на которые не действуют водные растворы кислот, подвергаются воздействию азрированных растворов кислот



Например, для золота значение φ^0 полуреакции $\text{Au}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Au}^0$ равно +1,69 В, поэтому металл имеет малую реакционную способность и не может реагировать с кислородом в водном растворе ($\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,23\text{В}$). Однако при комплексообразовании кислород воздуха может окислять золото

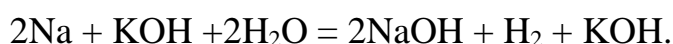


в связи с малым значением φ^0 для полуреакции



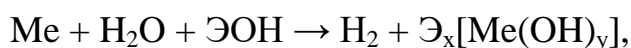
Взаимодействие металлов с *растворами щелочей* происходит по стадиям: 1) реакция металлов с водой с образованием растворимого или малорастворимого в воде гидроксида металла; 2) взаимодействие малорастворимого гидроксида металла со щелочью с образованием растворимых в воде гидроксокомплексов. Данные о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

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



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

Суммарная схема реакции металла с растворами щелочей имеет вид



где Э – Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Таким образом, в водных растворах щелочей растворяются металлы, стандартные электродные потенциалы которых меньше электродного потенциала водородного электрода в щелочной среде ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,82 \text{ В}$ при $\text{pH } 14$), гидроксиды которых хорошо растворимы в воде, или их мало-растворимые в воде гидроксиды растворяются в щелочах с образованием гидроксокомплексов.

3. Приборы и реактивы

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

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

Растворы: HCl (2н., конц.), HNO_3 (2н., конц.), H_2SO_4 (2н., конц.), NaOH (2н.), KSCN (0,01н.), KI (насыщ.), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (насыщ.).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Отношение металлов к воде

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

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

Опыт 2. Действие на металлы разбавленных кислот

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

Аналогичные опыты проделайте с разбавленными серной и азотной кислотами.

Убедитесь в том, что в хлороводородной и разбавленной серной кислоте образуются ионы Fe^{2+} , а в азотной – ионы Fe^{3+} , для чего в пробирки с железом добавьте по 1–2 капли раствора роданида калия, который с ионами Fe^{3+} дает характерную красную окраску соединения $\text{Fe}(\text{NCS})_3$. Вниматель-

но наблюдайте за появлением окраски, так как через 1–2 мин в кислой среде роданид железа разлагается.

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

Во всех ли пробирках с медью раствор окрасился в сине-голубой цвет, характерный для иона Cu^{2+} ? Почему?

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

Напишите:

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

Опыт 3. Взаимодействие металлов с концентрированными кислотами

Проведите опыт, аналогичный предыдущему, заменив разбавленные кислоты концентрированными.

Запишите:

- а) уравнения реакций металлов с хлороводородной кислотой, отметив, почему реакция протекает не со всеми металлами и влияет ли на характер реакции концентрация хлороводородной кислоты;
- б) уравнения реакций металлов с H_2SO_4 , учитывая, что свинец окисляется до Pb (II), образуя $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, магний, медь и цинк образуют сульфаты металлов (II), а железо – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Кроме того, в пробирке с цинком появляется помутнение за счет образования элементарной серы, в остальных пробирках выделяется оксид серы (IV);
- в) уравнения реакций металлов с концентрированной азотной кислотой. Образуются нитраты свинца (II), меди (II), цинка (II), железа (III), магния (II).

Опыт 4. Взаимодействие металлов с растворами щелочей

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

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

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

Какая соль ($FeCl_2$ или $FeCl_3$) образуется при растворении металлического железа в растворе хлороводородной кислоты с pH 0?

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

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

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

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

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал полуреакции $Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$ больше нуля ($\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34В$). Почему медь на воздухе в присутствии диоксида углерода покрывается слоем основного карбоната меди $(CuOH)_2CO_3$? Напишите уравнение реакции.

Техника безопасности

Не допускайте попадания химических реактивов на кожу и одежду.

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

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

Реактивы общего пользования не уносите на свои рабочие места.

Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посторонними предметами.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

**СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПАР
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Окисленная форма	Восстановленная форма	Электродный процесс	$\varphi_{M/M^{n+}}^0$, В
Li^+	Li	$Li^+ + 1\bar{e} = Li$	-3,02
K^+	K	$K^+ + 1\bar{e} = K$	-2,92
Ba^{2+}	Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,91
Ca^{2+}	Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,86
Be^{2+}	Be	$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-2,84
Na^+	Na	$Na^+ + 1\bar{e} = Na$	-2,71
Mg^{2+}	Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,38
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,66
Ti^{2+}	Ti	$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	-1,63
Mn^{2+}	Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,58
Cr^{2+}	Cr	$Cr^{2+} + 2\bar{e} = Cr$	-0,91
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,76
Cr^{3+}	Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0,74
Ga^{3+}	Ga	$Ga^{3+} + 3\bar{e} = Ga$	-0,53
Fe^{2+}	Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,44
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,40
Co^{2+}	Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,28
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,25
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,25
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,13
Fe^{3+}	Fe	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe$	-0,04
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0
Bi^{3+}	Bi	$Bi^{3+} + 3\bar{e} = Bi$	+0,22
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,34
Ag^+	Ag	$Ag^+ + 1\bar{e} = Ag$	+0,80
Hg^{2+}	Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	+0,85
Pt^{2+}	Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	+1,19

Продолжение табл. 1

Окисленная форма	Восстановленная форма	Электродный процесс	$\varphi_{M/M^{n+}}^0$ В
Au^{3+}	Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,50
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0
Br_2	$2Br^-$	$Br_2 + 2\bar{e} = 2Br^-$	+1,087
Cl_2	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	+1,360
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} = 2I^-$	+0,535
F_2	$2F^-$	$F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$	+2,87
H_2CO_3	HCOH	$H_2CO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} = HCOH + 2H_2O$	-0,050
H_2CO_3	HCO ₂ H	$H_2CO_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = HCO_2H + H_2O$	-0,156
H_2CO_3	$H_2C_2O_4$	$H_2CO_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2C_2O_4$	-0,386
PO_4^{3-}	HPO_3^{2-}	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2\bar{e} = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	-1,12
H_3PO_4	$H_4P_2O_6$	$2H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_4P_2O_6 + 2H_2O$	-0,94
H_3PO_4	P (белый)	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5\bar{e} = P(\text{бел.}) + 4H_2O$	-0,411
H_3PO_4	P (красный)	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5\bar{e} = P(\text{кр.}) + 4H_2O$	-0,383
H_3PO_4	H_3PO_3	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
S	HS^-	$S + H^+ + 2\bar{e} = HS^-$	-0,065
NO_3^-	$NO_2(\text{г})$	$NO_3^- + 2H^+(\text{к}) + 1\bar{e} = NO_2(\text{г}) + H_2O$	+0,772
NO_2^-	N_2O_4	$2NO_2^- + 4H^+ + 2\bar{e} = N_2O_4 + 2H_2O$	+0,803
NO_3^-	NO_2^-	$NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e} = NO_2^- + H_2O$	+0,835
HNO_3	HNO_2	$HNO_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = HNO_2 + H_2O$	+0,934
HNO_3	NO	$HNO_3 + 3H^+ + 3\bar{e} = NO + H_2O$	+0,957
NO_3^-	NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} = NO + 2H_2O$	+0,957
HNO_3	N_2O	$2HNO_3 + 8H^+ + 8\bar{e} = N_2O + 5H_2O$	+1,116
NO_3^-	N_2O	$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} = N_2O + 5H_2O$	+1,116
HNO_3	N_2	$2HNO_3 + 10H^+ + 10\bar{e} = N_2 + 6H_2O$	+1,246
SO_4^{2-}	S^{2-}	$SO_4^{2-} + 8H^+(\text{к}) + 8\bar{e} = S^{2-} + 4H_2O$	+0,149
SO_4^{2-}	$H_2S(\text{г})$	$SO_4^{2-} + 10H^+(\text{к}) + 8\bar{e} = H_2S(\text{г}) + 4H_2O$	+0,311
SO_4^{2-}	S	$SO_4^{2-} + 8H^+(\text{к}) + 6\bar{e} = S + 4H_2O$	+0,357
HSO_4^-	H_2S	$HSO_4^- + 9H^+(\text{к}) + 8\bar{e} = H_2S + 4H_2O$	+0,289
SO_4^{2-}	$SO_2(\text{г})$	$SO_4^{2-} + 4H^+(\text{к}) + 2\bar{e} = SO_2(\text{г}) + 2H_2O$	+0,159
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + H_2O$	-0,114
O_2	H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$	+1,23

Таблица 2

**РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
В ВОДЕ ПРИ 298 К**

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

Примечание

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

Таблица 3

**РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ**

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

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Химические свойства и соединения элементов IV а - группы периодической системы

1. Цель работы

Изучение химических свойств и соединений углерода, кремния, германия, олова и свинца.

2. Общие положения

В IV А - группу Периодической системы входят элементы: углерод, кремний, германий, олово и свинец. Атомы элементов в основном состоянии имеют сходную структуру внешнего электронного слоя (ns^2np^2) и относятся к р-элементам. Однако полными электронными аналогами являются только германий, олово и свинец, имеющие одинаковые электронные конфигурации и внешнего и предыдущего уровней, что обуславливает близость их химических свойств. Углерод и кремний являются типичными неметаллами, олово и свинец проявляют металлические свойства, а германий занимает промежуточное положение. При стандартных условиях германий является полупроводником, имеет атомную кристаллическую решетку и очень хрупок, проявляет неметаллические свойства. При повышенных температурах германий проявляет такие металлические свойства как высокая электропроводность и пластичность. Благодаря своему электронному строению, все элементы имеют степени окисления -4 , $+2$, $+4$. Как и у всех элементов главных подгрупп Периодической системы по группе сверху вниз устойчивость "крайних" степеней окисления -4 и $+4$ уменьшается, а степени окисления $+2$ увеличивается.

3. Углерод

Углерод (С) – элемент IV А - группы второго периода Периодической системы элементов Д.И. Менделеева с атомным номером 6, атомной массой 12,011, открыт Лавуазье в 1787г., имеет два стабильных изотопа ^{12}C (98,89%) и ^{13}C (1,11%). Среднее содержание (массовая доля) углерода в земной коре составляет 0,48%. Электронная формула атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$. В атоме элемента число валентных электронов равно числу валентных орбиталей, что обуславливает его уникальные свойства. Углерод образует ковалентные связи со многими элементами. В зависимости от числа δ -связей координационное число углерода равно четырем (sp^3 -

гибридизация), трем (sp^2 -гибридизация) или двум (sp -гибридизация валентных орбиталей). Прочная ковалентная связь C – C ($\Delta H = -347$ кДж/моль) способствует образованию длинных цепей атомов углерода, связанных друг с другом одинарными, двойными или тройными связями. Известны пять аллотропных модификаций углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерены и нанотрубки, а также аморфные формы углерода. В алмазе каждый атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре ковалентные связи с соседними атомами углерода, расположенными по вершинам тетраэдра. В слоистой структуре графита атомы углерода (sp^2 -гибридизация орбиталей) связаны в бесконечные плоскости, состоящие из правильных шестиугольников. Углеродные слои объединяются в кристаллическую решетку за счет межмолекулярных сил. Карбин является линейным полимером углерода (sp -гибридизация орбиталей), имеет две модификации: α -карбин ($-C\equiv C-C\equiv C-$) и β -карбин ($=C=C=C=$). Фуллерены представляют собой замкнутые сферические многогранники, целиком построенные из атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и состоящие из 12 пентагональных и $\left(\frac{n}{2}-10\right)$ гексагональных циклических многоугольников, где $n > 20$. Нанотрубки (тубулены) представляют собой цилиндры из "свернутого" графитового слоя. Поверхность трубок "выложена" правильными шестиугольниками. Нанотрубки могут быть моно- и многослойными. Аморфные формы углерода: сажа, кокс, древесный и животный уголь, стеклоуглерод.

Углерод является типичным неметаллом, при стандартных условиях инертен, при нагревании его активность увеличивается. С кислородом образует соединения CO_2 и CO , при высоких температурах углерод взаимодействует с водородом, азотом, серой, галогенами, бором и многими металлами. Оксид углерода(II) несолеобразующий, оксид углерода(IV) – кислотный, в водном растворе существует в виде моногидрата $CO_2 \cdot H_2O$ и слабой двухосновной угольной кислоты H_2CO_3 , образующей соли карбонаты и гидрокарбонаты. Углерод взаимодействует также с концентрированными кислотами-окислителями.

Приборы и реактивы:

Пробирки, держатели для пробирок, пипетки, пробки, микрошпатели, штатив, спиртовка, аппарат Киппа, фильтровальная бумага. Активированный уголь (порошок), мел, мрамор, фильтровальная бумага.

Растворы: фуксина, лакмуса, карбоната натрия(1М), гидрокарбоната натрия(1М), серной кислоты (конц.), азотной кислоты (конц.), соляной кислоты (конц.), известковой воды, 1М растворы солей кальция, стронция, бария, железа(III), хрома(III), олова(II), кобальта(II), кадмия, магния.

Опыт 1. *Адсорбционные свойства угля*

Адсорбция красящих веществ из раствора

В пробирку до ее объема налейте светло-розовый раствор фуксина. Внесите в раствор немного активированного угля. Плотно закройте пробирку пробкой и энергично встряхивайте ее 2-3 мин. Дайте раствору отстояться, отметьте его обесцвечивание, объясните, что происходит.

Адсорбция ионов из раствора

В пробирку внесите 2-3 капли раствора нитрата свинца. Добавьте к нему 1 каплю раствора иодида калия. Наблюдайте выпадение осадка иодида свинца. Составьте уравнение реакции. Пробирку с полученным осадком сохраните для сравнения. В другую пробирку до половины ее объема налейте того же раствора нитрата свинца и внесите небольшое количество (3-4 микрошпателя) порошка активированного угля. Закрыв отверстие пробкой, энергично встряхивайте ее 2-3 мин. Отделите жидкость от угля, отберите 2-3 капли прозрачного раствора и перенесите его в другую пробирку. Добавьте туда же одну каплю раствора иодида калия. Сравните количество осадка иодида свинца в первом и втором случае. Чем объясните различие?

Опыт 2. *Восстановительные свойства угля (опыты выполняются в вытяжном шкафу)*

В одну из пробирок внесите 2-3 капли концентрированной серной кислоты, в другую пробирку – такое же количество концентрированной азотной кислоты. Пробирки закрепите в штативе. Добавьте в каждую из пробирок по 1-2 микрошпателя порошка угля и слегка нагрейте. Что наблюдается? Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Опыт 3. *Получение оксида углерода(IV) и растворение его в воде*

Приготовьте пробирку с нейтральным раствором лакмуса (5-6 капель). В микроколбочку положите 3-4 маленьких кусочка мрамора. Укрепив колбочку в штативе вертикально, внесите 5 капель воды и 10 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закройте колбочку пробкой с газотводной трубкой. Оксид углерода(IV) можно также получить в аппарате Киппа. Конец трубки опустите в пробирку с нейтральным раствором лакмуса и пропускайте газ 2-3 мин. Отметьте изменение окраски лакмуса.

Напишите уравнение взаимодействия мрамора с соляной кислотой. Напишите схему равновесия, существующего в водном растворе диоксида углерода(IV). Как сместится это равновесие при добавлении в раствор щелочи? кислоты? Укажите причину смещения равновесия в каждом случае.

Опыт 4. *Различия в растворимости карбонатов и гидрокарбонатов*

Через раствор гидроксида кальция (известковую воду) пропускайте ток CO_2 , пока выпавший осадок постепенно не растворится. Полученный раствор разлейте в две пробирки. Раствор в одной из них прокипятите, в другую прибавьте известковую воду. Объясните, что происходит. Запишите уравнения протекающих реакций.

Опыт 5. *Малорастворимые соли угольной кислоты*

Получение карбонатов щелочноземельных металлов и их растворение в уксусной кислоте

В трех пробирках получите карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с карбонатом натрия (по 3-4 капли). Дайте растворам отстояться и, удалив пипеткой часть жидкости, добавьте к осадкам по одной капле уксусной кислоты. Что наблюдается? Отметьте выпадение осадков, их цвет и растворение в уксусной кислоте, сопровождающееся выделением газа. Напишите уравнения всех протекающих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Образование основных карбонатов некоторых металлов

К растворам солей магния, кобальта и кадмия (по 3-4 капли) добавьте столько же раствора карбоната натрия. Отметьте выпадение осадков и их цвет. Вследствие каких реакций произошло их образование? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 6. *Гидролиз солей угольной кислоты*

Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия

В две пробирки внесите по 3-4 капли нейтрального раствора лакмуса. В одну из пробирок добавьте 1-2 капли раствора карбоната натрия, в другую – такое же количество раствора гидрокарбоната натрия. Отметьте различие в окраске лакмуса. Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения реакций гидролиза первой и второй соли. В каком случае гидролиз протекает слабее? Почему?

Взаимодействие солей железа(III), хрома(III) и олова(II) с карбонатом натрия в водном растворе

К растворам солей железа(III), хрома(III) и олова(II) (по 3-4 капли) добавьте по 3-5 капель раствора карбоната натрия. Отметьте выделение газа и об-

разование осадка в каждой пробирке. Каков состав образующихся осадков? Запишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Чем объяснить невозможность образования карбонатов железа(III), хрома(III) и олова(II) в водных растворах?

Опыт 7. Сравнение термической устойчивости карбонатов

В двух пробирках с газоотводными трубками нагрейте CaCO_3 и BaCO_3 . Отметьте, в каком случае при погружении газоотводной трубки в известковую воду удастся обнаружить ионы CO_3^{2-} , запишите уравнения протекающих реакций.

Контрольные вопросы

Объясните растворение осадков:

а) CaCO_3 в HNO_3 ;

б) CaCO_3 в H_2CO_3 .

Составьте энергетическую схему молекулярных орбиталей для частиц C_2^+ , C_2^- , CN^- , CN^+ и определите в них порядок связи.

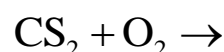
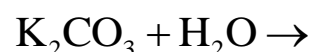
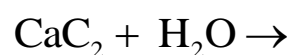
Какую кристаллическую решетку образуют атомы углерода в алмазе и графите? Каковы структуры карбинов и фуллеренов?

Какое свойство оксида углерода(II) позволяет использовать его в металлургии при получении металлов?

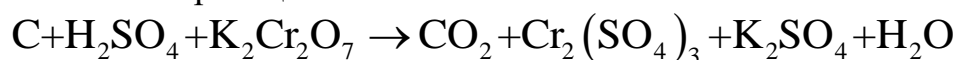
Как получают оксид углерода(IV) в лабораторных условиях?

Какие орбитали атомов углерода принимают участие в образовании связей в соединениях CH_4 , C_2H_4 , CCl_4 , CO , CO_2 ? Какой тип связей (δ , π) в них реализуется? Какова пространственная конфигурация этих молекул?

Составьте уравнения реакции:

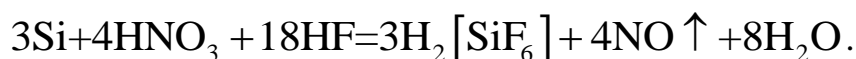


Методом электронно-ионного баланса составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции

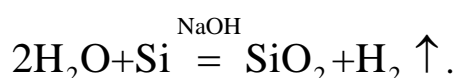


4. Кремний

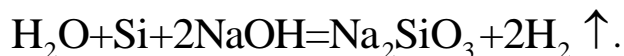
Кремний (Si) – элемент IV A – группы третьего периода Периодической системы с атомным номером 14, атомной массой 28,086, открыт Берцелиусом в 1825г. Природный кремний состоит из трех стабильных изотопов: ^{28}Si (92,27%), ^{29}Si (4,68%) и ^{30}Si (3,05%), он является вторым по распространенности на Земле. Масса земной коры на 27,6% состоит из кремния. Известно более 400 минералов, основу которых составляет оксид кремния(IV). Электронная формула атома кремния $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, характерные степени окисления –4, +2, +4. Вакантные 3d-орбитали атома кремния определяют возможность образования связей по донорно-акцепторному механизму. Чистый кремний – кристаллическое вещество серого цвета с металлическим блеском, встречается в структурной форме, подобной алмазу. В узлах кристаллической решетки находятся атомы кремния sp^3 -гибридном состоянии с координационным числом 4. В соединениях кремния наиболее характерными являются sp^3 - и sp^3d^2 - типы гибридизации, в то время как соединения в sp - и sp^2 -гибридном состоянии неустойчивы из-за малой прочности π -связей, образующихся перекрыванием p-орбиталей. Поэтому химия кремния лишь незначительно напоминает химию углерода, в частности, для кремния не характерно образование кратных связей. При стандартных условиях кремний обладает малой реакционной способностью и реагирует только с фтором, взаимодействие с другими элементами протекает только при 500-600°C. С водными растворами кислот кремний не реагирует. Кислоты-окислители (концентрированные HNO_3 и H_2SO_4) пассивируют кремний, так как образующийся на его поверхности слой SiO_2 не растворяется в кислотах, однако кремний реагирует со смесью азотной и плавиковой кислот:



В растворах щелочей кремний растворяется довольно легко даже при pH 8-9. В этих условиях реакция идет с образованием SiO_2 , ионы OH^- играют роль катализатора, препятствующего образованию плотной пленки на поверхности:



В концентрированных растворах щелочей при рН 11-14 реакция протекает с образованием метасиликатов:



Гидроксиды кремния не образуются при непосредственном взаимодействии SiO_2 с H_2O . Однако при подкислении водных растворов силикатов или гидролизе некоторых бинарных соединений образуется гидратированный оксид кремния(IV) $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выпадающий в осадок. В виде мономера над осадком при рН 3,2 существует только очень слабая ортокремниевая кислота H_4SiO_4 . При всех других значениях рН протекает дегидратация H_4SiO_4 , что приводит вначале к образованию дикремниевой кислоты $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, а по мере дальнейшей потери воды образуются цепи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ высокомолекулярных агрегатов. Конденсация молекул заканчивается образованием структур с пространственной сеткой. Осадок $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на воздухе быстро твердеет, переходя в бесцветный гель, который, постепенно обезвоживаясь, переходит в белый, очень пористый силикагель $(\text{SiO}_2)_n$, при прокаливании его образуется аморфный белый порошок SiO_2 – белая сажа.

Соли кремниевых кислот называются силикатами. В ортосиликатах ион SiO_4^{4-} имеет строение правильного тетраэдра, в дисиликатах ион $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ построен из двух тетраэдров, связанных общей вершиной – мостиковым атомом кислорода. При увеличении числа тетраэдров, соединенных вершинами, образуются кольцевые анионы типа $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. Кроме указанных анионов, имеющих ограниченные размеры, существует огромное количество силикат - ионов с неограниченными размерами, так как тетраэдры SiO_4^{4-} могут объединяться, образуя цепочечные, ленточные, плоскостные и пространственные структуры.

Приборы и реактивы:

Пробирки, держатели для пробирок, спиртовка, пипетки, штатив, фильтровальная бумага, электроплитка, пробки, тигли, пинцет, стеклянные палочки.

Кремний, оксид кремния(IV) (силикагель), NaOH (гранулы).

Растворы: HCl (2M конц.), HNO₃ (конц.), H₂SO₄ (конц.), NaOH (конц.), CuSO₄ (1M), NH₄OH (конц.), Na₂SiO₃ (насыщ.), CaCl₂ (1M), CoCl₂ (1M), Pb(NO₃)₂ (1M), CuSO₄ (1M), NH₄Cl (1M), CO₃ (1M), фенолфталеина.

Опыт 1. *Отношение кремния к кислотам и щелочам*

Проверьте отношение кремния к соляной, азотной и серной кислотам, поместив по кусочку его в каждую из трех пробирок и добавив концентрированные кислоты.

Испытайте отношение кремния к концентрированному раствору щелочи, прилив ее в пробирку с кремнием. Опытным путем докажите, что при этом выделяется водород. Запишите уравнение реакции.

Опыт 2. *Отношение оксида кремния(IV) к кислотам и щелочам*

Проделайте предыдущий опыт, взяв вместо кремния порошок силикагеля SiO₂. В какой из пробирок протекает реакция и что при этом получается? Запишите уравнение протекающей реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 3. *Получение геля и золя кремниевой кислоты*

В две пробирки внесите по 4-5 капель: в одну – метасиликата натрия, в другую – концентрированной соляной кислоты. Добавьте в первую пробирку 6-7 капель 2M раствора соляной кислоты и во вторую – 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Закройте пробирки пробками и встряхните их. Наблюдайте образование золя кремниевой кислоты в первой пробирке и геля – во второй. Полученный золь кремниевой кислоты немного нагрейте до перехода в гель. Как называется процесс перехода золя в гель? Какое значение имеет нагревание? Напишите уравнение реакции получения кремниевой метакислоты H₂SiO₃ в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 4. *Адсорбирующие свойства силикагеля*

Поместите в пробирку 5-7 капель раствора сульфата тетраамминмеди, предварительно получив его взаимодействием раствора сульфат меди (II) с концентрированным раствором NH₄OH. В раствор поместите измельченный силикагель. Закройте пробирку пробкой и, энергично встряхивая, перемешайте раствор. Наблюдайте окрашивание силикагеля и ослабление

окраски раствора вследствие адсорбции силикагелем ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Дайте раствору отстояться, слейте его с силикагеля или удалите пипеткой. Силикагель промойте 2-3 раза дистиллированной водой. Добавьте 5-10 капель соляной кислоты. Наблюдайте обесцвечивание силикагеля вследствие разрушения окрашенных комплексных ионов соляной кислотой. Напишите уравнения реакций образования и разрушения ионов тетраамминмеди(II).

Опыт 5. Соли метакремниевой кислоты

Получение силиката натрия (растворимого стекла)

Поставьте тигелек на электроплитку, положите в него пинцетом кусочек NaOH величиной с горошину. Нагрейте тигель до полного расплавления щелочи и добавьте в него порошок силикагеля. Убедитесь, что получилась действительно соль кремниевой кислоты. Для этого тигелек охладите, прибавьте в него 5-8 капель дистиллированной воды и тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Несколько капель раствора перенесите пипеткой в пробирку. В раствор прибавьте равный объем 2М раствора соляной кислоты и слегка нагрейте. Отметьте образование геля кремниевой кислоты. Напишите уравнения реакций получения силиката натрия и кремниевой метакислоты.

Получение малорастворимых солей кремниевой кислоты

В 4 пробирки внесите по 3-5 капель растворов солей: в первую – хлорида кальция, во вторую – нитрата кобальта, в третью – нитрата свинца и в четвертую – сульфата меди. Добавьте в каждую пробирку по 2-3 капли раствора силиката натрия. Отметьте цвета осадков. Запишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Обратите внимание на причудливые формы образовавшихся нерастворимых силикатов. Объясните это явление.

Опыт 6. Гидролиз силиката натрия

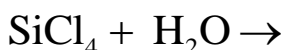
В три пробирки внесите по 5-6 капель раствора силиката натрия, в одну из них добавьте каплю фенолфталеина. Отметьте появление малиновой окраски. На наличие какого иона это указывает? Во вторую пробирку добавьте 4-5 капель раствора хлорида аммония, в третью – такое же количество раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Отметьте наблюдаемые явления. Объясните различие в степени гидролиза силиката натрия в чистой воде и в присутствии NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, записав в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения гидролиза солей и рассмотрев смещение равновесия реакции гидролиза в растворе Na_2SiO_3 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Чем объяснить, что кремний в царской водке не растворяется, но растворяется в смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот?

Почему кремневодородов существует значительно меньше, чем углеводородов? Как объяснить, что для кремния аналоги этилена, ацетилен и бензола неустойчивы?

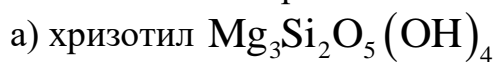
Закончите уравнения реакции:



Чем объясняется склонность кремниевых кислот к образованию коллоидных растворов?

Что образуется при обезвоживании кремниевых кислот? Какое значение имеет продукт обезвоживания в технике?

Рассчитайте массовую долю (%) оксида кремния(IV), "содержащегося" в асбестовых минералах:



Хрустальное стекло имеет массовый состав 9,6% Na_2O , 34,6% PbO , остальное - SiO_2 . Установите формулу стекла.

Как из SiO_2 получить какое-нибудь растворимое соединение кремния?

Приведите уравнения реакций.

Приведите примеры соединений, в которых кремний имеет координационное число больше, чем 4. Какие орбитали атома кремния участвуют в их образовании?

Что такое силиконы, ситаллы, белая сажа?

5. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ГЕРМАНИЯ

Германий (Ge) – элемент IV A - группы четвертого периода Периодической системы с атомным номером 32, атомной массой 72,59, открыт в 1886г Винклером. Германий является рассеянным элементом, его массовая доля в земной коре составляет $7,0 \cdot 10^{-4}\%$. Образование рудных скоплений для германия не характерно, он сопутствует природным силикатам, сульфидам, содержится в некоторых углях и нефтях. Электронная формула атома германия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$. Германий имеет кристал-

лическую решетку как у алмаза, проявляет полупроводниковые свойства, представляет собой серебристо-серое вещество с металлическим блеском.

Олово (Sn) – элемент IV А - группы пятого периода с атомным номером 50, атомной массой 118,71. **Свинец** (Pb) находится в IV А - группе шестого периода, его атомный номер 82, атомная масса 207,2. Олово и свинец – редкие металлы, их массовые доли в земной коре $8,0 \cdot 10^{-3}\%$ и $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ соответственно. Основной минерал олова – оловянный камень SnO_2 , свинца – свинцовый блеск PbS . Олово полиморфно, при стандартных условиях оно существует в виде β -модификаций (белое олово), устойчивой выше $13,2^\circ\text{C}$, при охлаждении белое олово переходит в α -модификацию (серое олово), при температурах выше 161°C из белого олова образуется γ -модификация. Свинец – голубовато-серый мягкий металл. Характерные степени окисления элементов -4 , $+2$, $+4$. В ряду Ge–Sn–Pb отчетливо усиливаются металлические свойства простых веществ.

Компактное олово медленно растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, а германий не растворяется. Свинец в этих кислотах пассивируется из-за образования на его поверхности пленок малорастворимых PbCl_2 и PbSO_4 . Концентрированная HCl растворяет свинец вследствие образования комплекса $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$, олово в этих условиях растворяется с образованием $\text{H}[\text{SnCl}_3]$. Олово и свинец взаимодействуют с водными растворами щелочей, германий растворяется в щелочах только в присутствии окислителей.

Все три элемента образуют оксиды состава ЭO и ЭO_2 , для олова и свинца существует ряд смешанных оксидов, например, Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , Sn_3O_4 . Все оксиды имеют амфотерный характер, однако у GeO_2 преобладают кислотные свойства, а у PbO – основные. Гидроксиды элементов(IV) имеют амфотерный характер, имеют состав $m\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Германиевые кислоты образуют коллоидные растворы. При $\text{pH} > 11$ в растворах существуют ионы $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$, при $\text{pH} 0-2$ – катионы германия(IV). Соли германиевых кислот – германаты – можно получить как "сухим" (сплавлением), так и "мокрым" (растворением) способом. При взаимодействии SnCl_4 с растворами щелочей или аммиака образуется α -оловянная кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ("белый гель"), которая отличается высокой реакционной способностью, легко растворяется в кислотах и щелочах. При взаимодействии олова с концентрированной азотной кислотой получается β -оловянная кислота – белое коллоидное вещество полимерной структуры, практически не растворяющееся в воде и кислотах, переводится в раство-

римое состояние сплавлением со щелочами с получением метастаннатов. Me_2SnO_3 полностью гидролизуются в воде и переходят в гексагидроксо-станнаты $\text{Me}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Свинцовые кислоты $m\text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ неизвестны, однако существуют мета-, орто- и гексагидроксоплюмбаты. Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ амфотерны. Соли Ge^{2+} и Sn^{2+} в водных растворах сильно гидролизуются. Большинство солей Pb^{2+} малорастворимы. Все соединения германия, олова и свинца токсичны.

Олово

Приборы и реактивы:

Водяная баня, спиртовка, фильтровальная бумага, пробирки, стеклянные палочки, пробки.

Олово гранулированное, цинк гранулированный, хлорид олова(II) (крист.)

Растворы: HCl (1М, конц.), H_2SO_4 (1М, конц.), HNO_3 (1М, конц.), хлориды олова(II, IV) (насыщ.), NaOH (2М), сероводородной воды (насыщ.), FeCl_3 (1М), KMnO_4 (1М), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1М), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1М), KCl (насыщ.).

Опыт 1. Взаимодействие олова с кислотами

Действие на олово разбавленных кислот

В три пробирки поместите по кусочку металлического олова. В каждую из пробирок добавьте отдельно по 4-5 капель 1М растворов кислот: соляной, серной, азотной. Отметьте медленное взаимодействие на холоду. Нагрейте пробирки на водяной бане или на спиртовке (Осторожно!). Наблюдайте выделение газа.

Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что при взаимодействии олова с разбавленной азотной кислотой выделяется преимущественно NO , а олово окисляется во всех случаях до Sn^{2+} , образуя соответствующие соли. Какой газ выделяется при взаимодействии олова с разбавленной серной и соляной кислотами?

Действие на олово концентрированных кислот

Раствор разбавленных кислот осторожно слейте с олова, промойте его водой и в каждую пробирку добавьте по 4-5 капель концентрированных кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. Как идут реакции на холоду? Нагрейте пробирки на водяной бане или на спиртовке. (Осторожно!). Отметьте течение реакции при нагревании. Какой газ выде-

ляется в первой пробирке? По запаху определите выделяющийся газ во второй пробирке.

Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что при взаимодействии с концентрированной серной кислотой олово окисляется до Sn^{4+} с образованием $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, а серная кислота восстанавливается до SO_2 ; при взаимодействии олова с концентрированной азотной кислотой образуется белый осадок β -оловянной кислоты сложного состава $m\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которой условно приписывают формулу H_2SnO_3 – оловянная мета-кислота. Концентрированная азотная кислота восстанавливается до NO_2 .

Опыт 2. *Получение олова из соединений восстановлением цинком*

В пробирку с раствором SnCl_4 поместите металлический цинк. Что происходит? Составьте уравнение протекающей реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Объясните возможность протекания данной реакции на основании сравнения значений стандартных электродных потенциалов $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0$ и $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0$.

Опыт 3. *Гидроксид олова(II) и его свойства*

В две пробирки внесите по 2-4 капли раствора хлорида олова(II). В каждую пробирку добавьте по 3-5 капель раствора гидроксида натрия до образования осадка, не давая избытка. К полученному гидроксиду олова(II) добавьте в первую пробирку 3-5 капель 1М раствора соляной кислоты, во вторую – столько же 2М раствора NaOH . Растворы размешайте стеклянной палочкой до растворения осадков. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида олова(II). Напишите уравнения реакций получения гидроксида олова(II) и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочном растворе образуется комплексный анион тетрагидроксоантата(II).

Опыт 4. *Гидроксид олова(IV) и его свойства*

В две пробирки внесите по 2-4 капли раствора хлорида олова(IV) и по 2-4 капли 2М раствора (до выпадения осадка). К полученному осадку добавьте в одну пробирку несколько капель 1М соляной кислоты, в другую – несколько капель 2М раствора NaOH (в обоих случаях – до растворения осадка).

Напишите уравнения реакций получения гидроксида олова(IV) и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный ион гексагидроксоостанната(IV) $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Отметьте кислотно-основные свойства гидроксида олова(IV). Как изменяется концентрация ионов Sn^{4+} и $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ при добавлении щелочи? Кислоты? Следует отметить, что в сильно кислой среде при большом избытке соляной кислоты ион $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

Опыт 5. Сульфиды олова(II, IV)

Сульфид олова(II) и его свойства

В две пробирки внесите по 2-3 капли раствора хлорида олова(II) и по 5-6 капель свежеприготовленной сероводородной воды. Отметьте образование осадка сульфида олова и его цвет. Дайте осадку отстояться и удалите пипеткой избыток жидкости из обеих пробирок. Прибавьте к осадку в одной пробирке 3-4 капли свежеприготовленного сульфида аммония, к осадку в другой пробирке – столько же раствора дисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$.

Обе пробирки энергично встряхните или размешайте содержимое стеклянной палочкой. В каком случае происходит растворение осадка?

Напишите уравнения реакций: а) получения сульфида олова(II); б) взаимодействия сульфида олова(II) с дисульфидом аммония, учитывая, что сульфид олова(II) окисляется дисульфидом аммония до SnS_2 , который затем растворяется в сульфиде аммония, образуя тиостаннат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$.

Получение сульфида олова(IV)

К раствору хлорида олова(IV) (1-2 капли) добавьте свежеприготовленной сероводородной воды. Отметьте цвет полученного осадка и напишите уравнение соответствующей реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 6. Гидролиз хлоридов олова(II, IV)

Гидролиз тетрахлорида олова

Объясните появление белого дыма при открывании склянки SnCl_4 , запишите уравнение реакции.

Гидролиз хлорида олова(II)

Налейте в пробирку 1-4 капли воды и опустите в нее 2-3 кристаллика хлорида олова(II). Размешайте содержимое стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов. К полученному прозрачному раствору добавьте

еще 5-6 капель воды. Отметьте образование осадка хлорида гидроксоолова(II) SnOHCl . Как можно уменьшить гидролиз хлорида олова(II)? Проверьте свое заключение опытом. Что наблюдается?

Напишите уравнения всех протекающих в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Объясните влияние добавления воды и кислоты на степень гидролиза хлорида олова(II), рассмотрев смещение равновесия реакции гидролиза соли.

Опыт 7. Восстановительные свойства соединений олова(II)

Восстановление перманганата калия хлоридом олова(II)

В пробирку с раствором перманганата калия (3-5 капель) добавьте 1-2 капли 1М раствора соляной кислоты и 3-4 капли раствора соли олова. Что наблюдается? Методом электронно-ионного баланса составьте уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции, учитывая, что в результате ее образуются хлориды марганца(II) и олова(IV).

Восстановление бихромата калия

К раствору хлорида олова(II) добавьте 1-2 капли 1М раствора соляной кислоты. К подкисленному раствору по каплям прибавляйте бихромат калия (2-3 капли). Наблюдайте появление зеленой окраски вследствие восстановления иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в ион Cr^{3+} . Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции методом электронно-ионного баланса.

Восстановление хлорида железа(III)

В две пробирки внесите по 1-2 капли растворов хлорида железа(III) и гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реактив на ионы Fe^{2+}). В обе пробирки добавьте воды. Отметьте окраску полученных растворов. Одну пробирку сохраните для сравнения, в другую добавьте 2-3 капли раствора хлорида олова(II) и наблюдайте в ней появление синей окраски вследствие образования $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Почему нет синей окраски в первой пробирке?

Напишите уравнения протекающей окислительно-восстановительной реакции и реакции образования гексацианоферрата(III) железа(II).

Опыт 8. Получение гексахлоростанната(IV) калия

В пробирку с концентрированной соляной кислотой внесите каплю SnCl_4 и добавьте насыщенный раствор KCl . Объясните появление осадка. Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

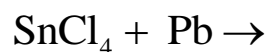
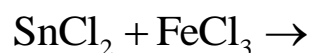
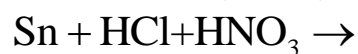
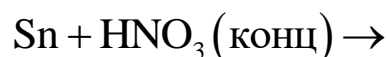
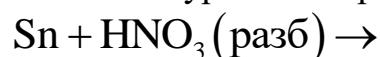
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Приведите примеры реакций, иллюстрирующих усиление в ряду Ge-Sn-Pb металлических признаков.

В чем проявляется отличие химической активности α - и β -оловянных кислот? Какими реакциями можно перевести олово в α - и β -оловянные кислоты, из них в станнит натрия, из него в оксид олова(IV)?

Какое соединение: SnCl_2 или SnCl_4 – гидролизует сильнее? Какой из гидроксидов: Sn(II) или Sn(IV) – обладает более сильными основными свойствами?

Закончите уравнения реакций:



На какой реакции основан общий способ получения водородных соединений р-элементов? Приведите уравнения реакций получения германа, станнана, пюмбана.

Напишите и обоснуйте схемы синтеза $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Свинец

Приборы и реактивы:

Спиртовка, пробирки, пробки, стеклянные палочки, лакмусовая бумага.

Свинец, оксид свинца(IV), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (крист.).

Растворы: HCl (2М, конц.), HNO_3 (2М, конц.), H_2SO_4 (1М, 2М, конц.), NaOH (2М, конц.), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1М), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1М), KI (0,1М), MnSO_4 (1М), Na_2CO_3 (1М), крахмала, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (1М).

Опыт 1. Получение свинца из соединений восстановлением цинком

В пробирку поместите кусочек цинка и прибавьте 5-6 капель раствора нитрата или ацетата свинца. Наблюдать выделение свинца в виде блестящих кристаллов.

Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Какими металлами можно заменить в этом опыте цинк?

Опыт 2. Взаимодействие свинца с кислотами

Действие на свинец разбавленных кислот

В три пробирки поместите по маленькому кусочку свинца и прилейте по 5-8 капель 2М растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. Нагрейте пробирки. Во всех ли пробирках протекает реакция? По охлаждению растворов в каждую пробирку внесите по 2-3 капли раствора иодида калия. В каком случае выпал осадок иодида свинца? На основании опыта сделайте вывод, в какой из взятых кислот свинец практически растворяется. Объясните причину различного отношения свинца к кислотам.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что при взаимодействии свинца с разбавленной азотной кислотой выделяется оксид азота(II).

Действие на свинец концентрированных кислот

Осторожно вылейте растворы кислот из всех пробирок, ополосните свинец водой и подействуйте на него концентрированными соляной, серной и азотной кислотами, добавляя их отдельно в каждую пробирку по 3-5 капель. Отметьте, как протекают реакции на холоду. Нагрейте пробирки на водяной бане или на спиртовке (Осторожно!). Что наблюдается?

По охлаждению растворов добавьте к ним по 2-4 капли воды и по 2-3 капли раствора иодида калия. Сделайте вывод, в какой из кислот свинец наиболее растворим.

Отметьте образование NO_2 при взаимодействии свинца с концентрированной азотной кислотой и SO_2 – при взаимодействии с концентрированной серной кислотой. Напишите уравнения соответствующих реакций, учитывая, что свинец во всех случаях окисляется до Pb(II) , давая с концентрированной серной кислотой $\text{Pb(HSO}_4)_2$. Какое соединение свинца получается при взаимодействии с азотной кислотой? Влияет ли на характер реакции концентрация соляной кислоты?

Опыт 3. Получение и свойства гидроксида свинца(II)

В две пробирки поместите 2-3 капли раствора соли свинца и добавьте в каждую по несколько капель 2М раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. Исследуйте свойства полученного гидроксида свинца, добавив в одну пробирку несколько капель 2М раствора азотной кислоты, в другую

– 2М раствора NaOH. Размешайте растворы стеклянной палочкой или осторожно встряхивайте пробирки до растворения осадков в обоих случаях.

На основании результатов опыта сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида свинца(II). Напишите уравнения реакций получения гидроксида свинца, его диссоциации и растворения в кислоте и в щелочи, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный гексагидросоплюмбат(II)-анион. Почему в данном опыте следует пользоваться азотной кислотой, а не соляной или серной?

Опыт 4. Малорастворимые соли свинца(II)

В четыре пробирки отдельно внесите по 2-4 капли 2М растворов серной и соляной кислот, раствора иодида калия и сероводородной воды. В каждую пробирку добавьте по 2-3 капли раствора соли свинца. Отметьте образование осадков и их цвет. Во все пробирки добавьте по 2-3 капли воды и нагрейте на водяной бане. Отметьте растворение хлорида и иодида свинца при нагревании. Опустите пробирки с раствором в стакан с холодной водой, и после охлаждения наблюдайте снова образование осадков хлорида и иодида свинца. Растворяются ли при нагревании сульфат и сульфид свинца? Напишите уравнения всех протекающих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Приведите значения ПР малорастворимых солей свинца(II).

Опыт 5. Образование хлорокомплекса свинца(II)

Очень небольшое количество полученного в предыдущем опыте хлорида свинца(II) перенесите стеклянной палочкой в пробирку с концентрированной соляной кислотой. Объясните растворение осадка. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения этой реакции.

Опыт 6. Гидролиз солей свинца(II)

Опустите в пробирку 2-3 кристаллика нитрата свинца(II) и добавьте 4-5 капель воды. Размешайте содержимое стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов и опустите в раствор синюю лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Какая среда в растворе нитрата свинца? Нагрейте слегка раствор и, добавив к нему такой же объем раствора карбоната натрия, снова нагрейте. Наблюдайте выпадение осадка карбоната гидроксо свинца $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$. В какой кислоте можно растворить полученную соль? Проверьте свое заключение опытом. Объясните все наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакции гидролиза нитрата свинца по пер-

вой ступени. Как влияет добавление карбоната натрия на этот процесс? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции совместного гидролиза нитрата свинца и карбоната натрия.

Опыт 7. Кислотно-основные свойства оксида свинца(IV)

Взаимодействие оксида свинца(IV) с соляной кислотой

Поместите в пробирку 2-3 микрошпателя оксида свинца(IV) и добавьте к нему несколько капель концентрированной соляной кислоты. Нагрейте слегка пробирку на водяной бане. Наблюдайте появление желтой окраски, характерной для тетрахлорида свинца. Отметьте проявление основных свойств диоксида свинца в данном случае. Наблюдайте выделение хлора по запаху и по посинению иодокрахмальной бумажки, поднесенной к отверстию пробирки.

Напишите уравнения реакций: взаимодействия диоксида свинца с соляной кислотой и разложения тетрахлорида свинца. Отметьте его неустойчивость.

Взаимодействие оксида свинца(IV) со щелочью

В тигель поместите микрошпатель оксида свинца(IV) и 10-15 капель концентрированного раствора едкого натра. Тигель поставьте на сетку и нагревайте на плитке или над спиртовкой маленьким пламенем, помешивая стеклянной палочкой, в течение 2-3 минут. После охлаждения перенесите содержимое тигля в пробирку. Дайте осадку осесть и 5-6 капель раствора пипеткой перенесите в чистую пробирку. Какой ион свинца находится в растворе? Добавьте к раствору несколько капель концентрированной соляной кислоты. Отметьте проявление желтой окраски, указывающей на образование тетрахлорида свинца.

Опишите наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций:

а) взаимодействия диоксида свинца с NaOH, протекающего с образованием гексагидроксоплюмбата(IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ (в реакции участвует вода). Какие свойства проявляет в данной реакции диоксид свинца?;

б) взаимодействия гексагидроксоплюмбата(IV) натрия с соляной кислотой;

в) разложения тетрахлорида свинца.

Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах оксида свинца(IV).

Опыт 8. Окислительные свойства оксида свинца(IV)

Окисление сульфата хрома(III)

В пробирку с диоксидом свинца добавьте 10 капель концентрированного раствора NaOH. Пробирку нагрейте на водяной бане или на спиртовке. В горячий раствор внесите 2 капли раствора сульфата хрома(III) и снова

нагрейте пробирку. Отметьте появление желтой окраски раствора, характерной для иона CrO_4^{2-} .

Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции, учитывая, что сульфат и хромат свинца(II), малорастворимые в воде, растворимы в щелочах с образованием гексагидроксоплюмбатов(II).

Окисление иодида калия

В пробирку внесите один микрошпатель порошка оксида свинца(IV), 3-5 капель 1М раствора серной кислоты и 5-6 капель раствора иодида калия. Нагрейте пробирку маленьким пламенем спиртовки или на водяной бане. Отметьте изменение цвета раствора. Перенесите стеклянной палочкой каплю этого раствора в пробирку с 8-10 каплями раствора крахмала. Отметьте появление синей окраски раствора.

Напишите уравнение реакции взаимодействия диоксида свинца с иодидом калия в кислой среде.

Окисление сульфата марганца(II)

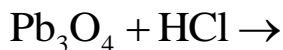
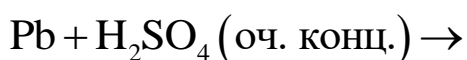
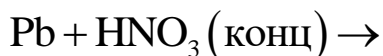
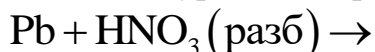
В пробирку поместите немного (на кончике микрошпателя) оксида свинца(IV), добавьте 6-8 капель 2М раствора азотной кислоты и одну каплю раствора соли марганца(II). Содержимое пробирки осторожно прокипятите. При избытке оксида свинца(IV) пробирку поставьте в штатив и дайте раствору отстояться. Отметьте окраску полученного раствора.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что образовались марганцевая кислота и соль свинца(II). Возможно ли окисление ионов Cr^{3+} и I^- оловом(IV)? Ответ объясните.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов?

Закончите уравнения реакций:



Раствор какой из солей: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ - при равных концентрациях имеет большее значение pH?

Порцию нитрата свинца(II) массой 9,94 г. прокалили. Рассчитайте суммарный объем (л, н.у.) газообразных продуктов.

Состояние равновесия $2\text{PbS}_{(т)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{(т)} + 2\text{SO}_{2(г)}$ установилось при концентрациях 31,7; 0,5; 42,3 и 0,75 моль/л соответственно. Составьте выражение для константы равновесия, рассчитайте ее значение и укажите преимущественное направление реакции.

Составьте уравнение фазового равновесия в насыщенном растворе иодида свинца(II). Рассчитайте равновесную концентрацию (моль/л) катиона свинца в растворе при 25°C ($\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$).

Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах свинцового аккумулятора при его заряде и разряде.

Предельно допустимая концентрация катиона свинца(II) в промышленных сточных водах равна 0,1 мг/л. Установите, обеспечивается ли (да, нет) очистка сточных вод от свинца осаждением:

а) хлорида ($\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$);

б) сульфата ($\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = 1,7 \cdot 10^{-8}$);

в) ортофосфата свинца ($\text{ПР}_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = 7,9 \cdot 10^{-43}$)

при 25°C .

Что такое сурик?

6. Азот

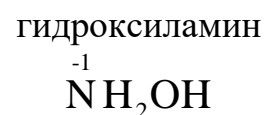
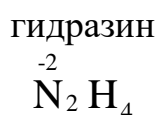
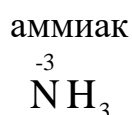
Азот (N) - элемент V A – группы второго периода Периодической системы элементов с атомным номером 7, атомной массой 14,007. Природный азот состоит из двух устойчивых изотопов: ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%). Среднее содержание (мольная доля) азота на Земле составляет 0,03%. Основная масса азота входит в состав атмосферы ($\varphi=78\%$) в виде простого вещества. Основными минералами являются чилийская NaNO_3 и индийская KNO_3 селитры. Азот входит в состав всех животных и растительных организмов.

Электронная формула атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$, он является типичным неметаллом, по электроотрицательности (3,0) уступает только фтору и кислороду. Характерные степени окисления азота в соединениях -3, -2, +1, +2, +4, +5. Молекула азота двухатомна, между атомами существует тройная связь $\text{N} \equiv \text{N}$ ($\Delta\text{H} = -940,5$ кДж/моль), что обуславливает исключитель-

ную прочность молекулы N_2 : даже при $3000^\circ C$ степень диссоциации молекулярного азота на атомы всего 0,1%. Поэтому многие соединения азота эндотермичны, энтропия их образования отрицательна. Молекулярный азот химически малоактивен, соединения его термически малоустойчивы. Силы взаимодействия между молекулами азота очень слабые и не могут препятствовать беспорядочному движению молекул (энтальпийный фактор проявляется значительно слабее, чем энтропийный), поэтому N_2 – газ с низкими температурами плавления ($-210,0^\circ C$) и кипения ($-195,8^\circ C$). Азот плохо растворяется в воде и других растворителях.

Азот проявляет очень слабые восстановительные и окислительные свойства. При стандартных условиях он реагирует только с литием. В случае инициирования реакций (нагревание, электрический разряд, ионизирующее излучение, катализаторы) азот взаимодействует с сильными окислителями и восстановителями.

Основными соединениями азота, в которых он проявляет отрицательные степени окисления, являются



Все эти соединения хорошо растворимы в воде вследствие образования водородных связей. Гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ проявляет слабые основные свойства, поэтому соли аммония подвергаются гидролизу.

Азот образует большое число оксидов: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , N_4O и NO_3 , последние два из которых очень неустойчивы.

Азотная кислота HNO_2 известна только в растворе, ее водные растворы окрашены в голубой цвет. При небольшом нагревании кислота разлагается:

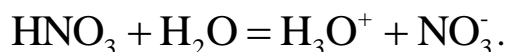


HNO_2 – слабая кислота. Соли азотистой кислоты – нитриты – устойчивы, хорошо растворимы в воде и гидролизуются.

Азотная кислота HNO_3 – бесцветная жидкость, которая на свету или при хранении частично разлагается:



и окрашивается продуктами разложения в бурый цвет. С водой HNO_3 смешивается неограниченно и практически полностью диссоциирует:



Азотная кислота растворяет почти все металлы, кроме Au, Pt, Ru, Ir, Rh, Os, являясь сильным окислителем. Продукты восстановления HNO_3 определяются ее концентрацией, положением металла в электрохимическом ряду напряжений и температурой. В неконтролируемых условиях концентрированная HNO_3 обычно восстанавливается до NO_2 (активными металлами до NO), разбавленная HNO_3 – до NO (активными металлами до N_2O), а сильно разбавленная кислота восстанавливается активными металлами до NH_4^+ . Некоторые металлы (Al, Cr, Ti, Fe) в азотной кислоте пассивируются вследствие образования плотных оксидных пленок. Азотная кислота окисляет многие неметаллы, а также соли, в состав которых входят ионы-восстановители. Смесь концентрированных азотной и соляной кислот с объемным соотношением 1:3 называется царской водкой, в которой растворяются золото и платина:



Смесь концентрированной HNO_3 с HF применяют для растворения малоактивных металлов IV – VI групп, Be, В и Si.

Соли азотной кислоты – нитраты – известны почти для всех металлов и существуют как в виде безводных соединений, так и в виде кристаллогидратов. Практически все соли азотной кислоты хорошо растворимы в воде. При нагревании нитраты щелочных и щелочноземельных металлов (селитры) разлагаются с выделением кислорода:



Нитраты металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений от магния до меди разлагаются с образованием оксидов:



Нитраты металлов, оксиды которых термически неустойчивы (Hg, Ag, Au), разлагаются до металла:



Приборы и реактивы:

Пробирки, спиртовка, стеклянные палочки, медь (стружка). Сухие соли: нитрат и нитрит калия; хлорид, нитрат, ацетат аммония.

Растворы: бромной воды, аммиака (25%-ный); перманганата калия (0,5 н.); бихромата калия (0,5 н.); хлорида аммония (0,5 н.); нитрита калия (насыщенный); серной кислоты (2 н.); иодида калия (0,1 н.); азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³); азотной кислоты (20%-ный); едкого натра (2 н.).

Индикаторы: лакмусовая бумажка, лакмус.

Опыт 1. *Восстановительные свойства аммиака*

В три пробирки внесите отдельно по 3-4 капли растворов: а) бромной воды; б) перманганата калия; в) бихромата калия. В каждую из пробирок добавьте по 3-5 капель 25%-ного раствора аммиака. Все полученные растворы подогрейте до изменения их окраски.

Напишите уравнения реакций, учитывая, что в каждом случае аммиак в основном окисляется до свободного азота. KMnO_4 восстанавливается до MnO_2 , а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – до Cr_2O_3 . Отметьте изменение окраски растворов во всех пробирках.

Опыт 2. *Гидролиз солей аммония*

Налейте в каждую из трех пробирок по 5-6 капель раствора лакмуса. Добавьте 2-3 микрошпателя в первую пробирку кристаллов хлорида аммония, во вторую пробирку – нитрата аммония, а в третью пробирку – ацетата аммония.

Отметьте изменение окраски лакмуса в каждом случае. Напишите в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакций гидролиза.

Опыт 3. *Качественная реакция на ион аммония*

В пробирку внесите 2-3 капли раствора соли аммония и добавьте столько же 2 н. раствора едкого натра. Слегка нагрейте пробирку и над ее отверстием подержите влажную лакмусовую бумажку. По запаху определите выделение аммиака, а по изменению цвета лакмусовой бумажки убедитесь в образовании гидроксид-иона.

Напишите в молекулярной и ионной форме уравнение реакции. Можно ли этой реакцией обнаружить NH_4^+ -ион в присутствии солей KCl , NaNO_3 ?

Ответ мотивируйте.

Опыт 4. *Оксид азота(III) и соли азотистой кислоты*

а) Получение оксида азота(III) и его разложение

В пробирку внесите 3-4 капли насыщенного раствора нитрита калия и добавьте одну каплю 2 н. раствора серной кислоты. Отметьте появление в

растворе голубой окраски N_2O_3 , являющегося оксидом азотистой кислоты. Объясните образование бурого газа над раствором.

Напишите уравнения реакций взаимодействия нитрита калия с серной кислотой, протекающих с образованием N_2O_3 и последующего распада образовавшегося оксида азота (III) на NO и NO_2 (реакция диспропорционирования).

б) Восстановительные и окислительные свойства нитритов

В три пробирки внесите 3-4 капли: в первую – иодида калия, во вторую – перманганата калия, в третью – бихромата калия. Во все пробирки добавьте по 2-4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 4-5 капель раствора нитрита калия.

Отметьте изменение окраски растворов в каждом случае. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что в первой пробирке нитрит калия восстанавливается до NO , во второй – $KMnO_4$ переходит в сульфат марганца(II), в третьей $K_2Cr_2O_7$ – в сульфат хрома(III). В какое соединение переходит при этом нитрит калия? Укажите, в каком случае он является окислителем, в каком восстановителем? Почему нитриты могут проявлять и окислительные и восстановительные свойства?

Опыт 5. Окислительные свойства азотной кислоты

Внесите в пробирку 3-4 капли концентрированной азотной кислоты и маленький кусочек медной стружки. В другую пробирку внесите 2 капли 20%-ного раствора азотной кислоты и 2 капли воды; полученный раствор размешайте стеклянной палочкой и внесите в него также кусочек медной стружки. Пробирку с разбавленной кислотой слегка подогрейте. Обе пробирки держите на белом фоне.

Отметьте различие протекания реакций в двух пробирках. Какой газ выделяется в первой пробирке, какой – во второй? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чем объяснить легкое пожелтение выделяющегося газа во второй пробирке в начале реакции?

Опыт 6. Термическое разложение хлорида аммония

Поместите в пробирку микрошпатель хлорида аммония и нагрейте. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции термического разложения NH_4Cl .

Техника безопасности

Лабораторная работа с концентрированной азотной кислотой требует особой осторожности. Пары HNO_3 чрезвычайно ядовиты, а попадание на ко-

жу приводит к тяжелым ожогам. Во избежание несчастных случаев опыты следует проводить в вытяжном шкафу, соблюдая правила работы с кислотами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Опишите электронное строение молекулы азота с позиции методов ВС и МО.

Какой тип гибридизации атомных орбиталей азота имеет место при образовании молекулы аммиака? Какую геометрическую форму имеет молекула? Дайте схему перекрывания электронных облаков.

Объясните образование молекулы NH_4Cl из аммиака и хлорида водорода.

Каков характер связи между атомами в этой молекуле?

Можно ли в качестве осушителей газообразного аммиака применять H_2SO_4 или P_2O_5 ? Ответ мотивируйте.

Напишите формулы оксидов азота в степени окисления +1, +2, +3, +4, +5 и уравнения реакций их получения.

Опишите электронное строение молекулы NO по методу МО.

Опишите химические свойства N_2O и NO . К какому классу оксидов относятся эти соединения?

Какие из оксидов азота будут реагировать с KOH ? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Напишите уравнения последовательных реакций промышленного способа получения азотной кислоты из аммиака.

Укажите химические реакции, в результате которых из природных веществ получают в настоящее время азотную кислоту.

Напишите уравнение реакции диспропорционирования азотистой кислоты. Какова термическая устойчивость нитратов и нитритов? Что происходит при нагревании следующих солей: NaNO_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, NH_4NO_2 , NaNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 ? Напишите уравнения протекающих реакций.

Напишите уравнения взаимодействия концентрированной и разбавленной азотной кислоты с цинком, магнием, серой, углем, фосфором. От чего зависит состав продуктов восстановления азотной кислоты?

Что называют царской водкой? Какими свойствами она обладает? Напишите уравнение реакции взаимодействия царской водки с золотом.

Напишите уравнения реакций гидролиза: а) хлорида аммония; б) карбоната аммония; в) сульфида аммония; г) нитрита натрия.

Проводят термическое разложение 0,46 моль нитрата калия. После охлаждения сосуда получают твердое вещество А. Его растворяют в воде, до-

бавляют избыток хлорида аммония и смесь нагревают. Определите объем (л, н.у.) образующегося при этом газа.

7. ФОСФОР

Фосфор (P) – элемент V А - группы третьего периода Периодической системы элементов с атомным номером 15, атомной массой 30,974. Содержание фосфора в земной коре (мольные доли) составляет 0,05%, он имеет только один природный изотоп ^{31}P . В свободном виде фосфор в природе не встречается, основными его минералами являются фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатиты $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$. Фосфор входит в состав животных организмов, составляет минеральную часть костных тканей, его органические производные участвуют в процессах накопления энергии и обмена веществ. Электронная формула атома фосфора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Атомы фосфора объединяются в двухатомные P_2 , четырехатомные P_4 и полимерные молекулы.

Фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций, из них важнейшие – белый, красный и черный фосфор. Белый фосфор образуется при конденсации паров, он имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы P_4 . Белый фосфор – воскоподобное вещество с температурой плавления 44°C , нерастворимое в воде. Белый фосфор чрезвычайно ядовит. В молекуле P_4 связи P-P легко разрываются. Этим объясняется высокая реакционная способность белого фосфора и склонность переходить при хранении и нагревании в более стабильные полимерные модификации. Красный фосфор образуется при нагревании белого до температуры 320°C в инертной атмосфере. Это твердое вещество красного или фиолетового цвета с температурой плавления 600°C . Отдельные кристаллы красного фосфора состоят из циклических группировок P_8 и P_9 , которые связаны мостиками -P-P- в трубки. Полимерная структура красного фосфора приводит к понижению реакционной способности по сравнению с белым фосфором. Черный фосфор образуется при нагревании красного фосфора в присутствии катализатора (Hg) или давления 12000 атм. Черный фосфор термодинамически устойчив при стандартных условиях и существует в виде нескольких кристаллических модификаций (кубическая, ромбическая и гексагональная). Структура гексагональной модификации похожа на структуру графита, но слои не плоские, а гофрированные. Более упорядоченная структура черного фосфора определяет его низкую химическую активность по сравнению с красным фосфором. Красный фосфор менее ядовит, чем белый, а черный фосфор не токсичен.

В соответствии с числом валентных электронов ($3s^2 3p^3$) фосфор проявляет степени окисления -3, +3, +5. В стандартных условиях все модификации фосфора активно реагируют с галогенами. Взаимодействие фосфора с другими металлами и неметаллами происходит при нагревании. Известны два водородных соединения фосфора: фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 . Фосфор образует устойчивые оксиды $\text{P}_2\text{O}_3 (\text{P}_4\text{O}_6)$ и $\text{P}_2\text{O}_5 (\text{P}_4\text{O}_{10})$, имеющие ярко выраженный кислотный характер.

Фосфор образует целый ряд кислородсодержащих кислот, в которых формальные степени окисления изменяются от +1 до +5. Фосфористая кислота H_3PO_3 – бесцветное кристаллическое вещество хорошо растворимое в воде, является кислотой средней силы. Ее соли – фосфиты и гидрофосфиты – малорастворимы за исключением солей щелочных металлов. Высшие кислоты фосфора существуют в виде большого числа форм: мономера H_3PO_4 и полимеров, состоящих из тетраэдров $[\text{PO}_4]$, связанных через общие вершины в цепочки или циклы. Все кислоты растворимы в воде, при разбавлении растворов полимерные формы разрушаются. Молекулы ортофосфорной кислоты H_3PO_4 в водном растворе имеют форму искаженных тетраэдров, которые объединены водородными связями, приводящими к высокой вязкости концентрированных растворов H_3PO_4 . Ортофосфорная кислота является электролитом средней силы, образует средние и два ряда кислых солей. Практически все ортофосфаты малорастворимы, за исключением солей щелочных металлов и аммония, которые сильно гидролизуются в водных растворах. H_3PO_4 малоактивна в стандартных условиях. Большинство металлов не растворяется в H_3PO_4 , так как на их поверхности образуется защитная фосфатная пленка (солевая пассивация). Дифосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ является более сильным электролитом, чем H_3PO_4 . Полифосфорные кислоты по отношению к металлам, оксидам и гидроксидам ведут себя так же, как ортофосфорная кислота.

Приборы и реактивы:

Пробирки, штатив, спиртовка, водяная баня, платиновая проволока, часовое стекло, стеклянные палочки.

Фосфат натрия (крист.), дигидрофосфат натрия (крист.), гидрофосфат натрия – аммония (крист.), нитрат(II) (крист.), оксид меди(II) (крист.), молибдат аммония (крист.)

Растворы: азотная кислота (конц.); хлорид железа(II), (III), алюминия, хрома, никеля, кобальта, марганца, бария (0,1 М растворы); нитрат серебра (насыщ.); магнозиальная смесь (смесь растворов $MgCl_2$, NH_4OH , NH_4Cl); гидрофосфат натрия (насыщ.); роданид калия (насыщ.). Лакмус.

Опыт 1. *Ортофосфаты некоторых металлов*

Получение гидрофосфата кальция

Внесите в пробирку по 4-5 капель растворов хлорида кальция и гидрофосфата натрия. Отметьте цвет выпавшего осадка. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Получение малорастворимых ортофосфатов

В пробирки налейте по 4-5 капель растворов хлоридов железа(II) и (III), алюминия, хрома, никеля, кобальта, марганца и добавьте в каждую пробирку по 4-5 капель 0,1 М раствора Na_2HPO_4 . Отметьте цвета выпавших осадков. Напишите уравнения реакций образования средних ортофосфатов в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. *Гидролиз ортофосфатов натрия*

В три пробирки внесите по 4-5 капель раствора нейтрального лакмуса. Одну пробирку оставьте как контрольную, во вторую добавьте микрошпатель фосфата натрия, в третью – столько же дигидрофосфата натрия. Содержимое второй и третьей пробирок тщательно размешайте чистыми стеклянными палочками до полного растворения солей. Отметьте изменение окраски лакмуса по сравнению с окраской в контрольной пробке.

Запишите уравнение первой ступени гидролиза фосфата натрия в молекулярной и ионной формах. Какую реакцию имеет раствор NaN_2PO_4 ?

Опыт 3. *Аналитические реакции фосфат-ионов*

Образование малорастворимых бариевых солей

К 2-3 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавьте несколько капель раствора хлорида бария. Отметьте цвет выпавшего осадка. Напишите уравнение реакции образования $BaHPO_4$ в молекулярной и ионной формах.

В присутствии щелочей образуется белый осадок $Ba_3(PO_4)_2$.

Образование малорастворимого ортофосфата серебра

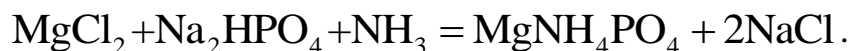
К 2-3 каплям раствора Na_2HPO_4 добавьте 1-2 капли раствора нитрата серебра. Какого цвета осадок образуется? Запишите уравнение протекающей реакции



в ионной форме.

Образование магний-аммоний фосфата MgNH_4PO_4

К 3-4 каплям раствора Na_2HPO_4 прибавьте несколько капель магнизиальной смеси. Наблюдайте образование белого мелкокристаллического осадка MgNH_4PO_4 по реакции



Образование малорастворимого ортофосфата железа(III)

К 3-4 каплям раствора хлорида железа(III) прилейте несколько капель раствора роданида калия. После добавления нескольких капель раствора Na_2HPO_4 красная окраска раствора исчезает благодаря переходу роданида железа(III) в малорастворимый фосфат. Отметьте цвет выпавшего осадка и запишите уравнение реакции взаимодействия $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ с Na_2HPO_4 в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. Получение перлов фосфатов

Положите отдельно на часовое стекло кристаллы двойной соли гидрофосфата натрия-аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растертого в порошок нитрата кобальта(II) и порошкообразного оксида меди. Нагрейте пламенем горелки платиновую проволочку с петлей на конце. Нагретой проволочкой коснитесь кристалликов соли и снова нагрейте ее до расплавления представших кристаллов. Наблюдайте разложение соли, сопровождающееся выделением аммиака, паров воды и образованием перла метафосфата натрия. Горячим перлом слегка коснитесь порошка соли кобальта и снова нагрейте его в пламени горелки. Отметьте цвет полученного перла в горячем и охлажденном состоянии.

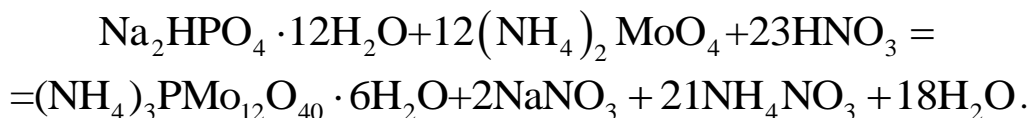
Повторите опыт, взяв вместо соли кобальта оксид меди.

Напишите уравнение реакций:

- разложения гидрофосфата натрия-аммония;
- взаимодействия оксида меди с метафосфатом натрия, протекающего с образованием двойной соли фосфорной ортокислоты CuNaPO_4 ;
- взаимодействия нитрата кобальта с метафосфатом натрия, протекающего с образованием двойной соли CoNaPO_4 и неустойчивого оксида N_2O_5 .

Опыт 5. Синтез молибденофосфата аммония

Молибденофосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно получить при взаимодействии фосфата натрия (двух – или трехзамещенного) с молибдатом аммония в растворе, подкисленном азотной кислотой. При этом протекает реакция



Выполнение работы

Получите у преподавателя задание, какой фосфат ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) следует взять для синтеза. Возьмите навеску фосфата около 1 г. и по уравнению реакции рассчитайте требуемые количества $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и концентрированной азотной кислоты, причем HNO_3 в реакцию вводят в двукратном количестве, учитывая, что массовая доля концентрированной кислоты 69-70% HNO_3 (плотность 1,4 г/см³).

В химическом стакане растворите навеску фосфата натрия и молибдата аммония в минимальном объеме воды и к раствору прилейте мерным цилиндром азотную кислоту.

Стакан с раствором поставьте на асбестированную сетку, нагрейте и прокипятите 5 минут. Выпавший осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте небольшим количеством дистиллированной воды и просушите между листами фильтровальной бумаги. Полученный продукт взвесьте и рассчитайте его выход в процентах от теоретического.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

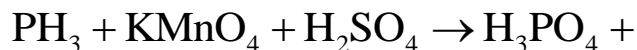
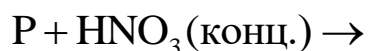
Напишите электронную формулу атома фосфора. Какова максимальная ковалентность фосфора? Какие степени окисления проявляет фосфор в соединениях?

Напишите ряд уравнений последовательных реакций, протекающих при получении фосфора из природного фосфата кальция.

Укажите аллотропные модификации фосфора и различия в их свойствах. Сохраняются ли эти различия после перехода фосфора в газообразное состояние?

Какие соединения образует фосфор с водородом? Укажите способы их получения. Сравните их свойства со свойствами аналогичных соединений азота.

Закончите уравнения реакций:



Напишите структурные формулы фосфорных кислот: фосфорноватистой, фосфористой, мета-, пиро- и ортофосфорной. Покажите характер химических связей. Какова сила и основность кислот фосфора? Какие кислоты фосфора проявляют восстановительные свойства?

Приведите уравнения реакций гидролиза галогенидов фосфора(III) и (V).

Перечислите известные вам фосфорные удобрения. Запишите их формулы.

Напишите структурные формулы оксидов фосфора(III) и (V). Каковы химические свойства оксидов? Напишите уравнения реакций ступенчатой гидратации оксида фосфора(V).

Почему ортофосфат серебра нельзя осадить в сильноокислой или сильнощелочной средах?

В какие соли перейдут при прокаливании следующие гидро- и дигидрофосфаты: Na_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$? Напишите уравнения реакций.

В промышленности ортофосфорную кислоту получают из фосфоритной руды (ортофосфат кальция и нерастворимые примеси), обрабатывая последнюю горячей серной кислотой. Составьте уравнение реакции и определите, какой объем (л) раствора с массовой долей продукта 60% ($\rho = 1426 \text{ г/л}$) можно получить из 800 кг. Руды с 25%-ной (по массе) примесью.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Химические свойства серы и ее соединений

1. Цель работы

Изучение химических свойств серы и её соединений.

2. Общие положения

В VI A - группу Периодической системы входят элементы: кислород, сера, селен, теллур и полоний. Для последних четырех элементов используется название халькогены. Элементы VI A – группы относятся к p - элементам, так как их валентные электроны находятся на ns - и нестроеной np - оболочках.

Сера (S) известна на Земле с доисторических времен, массовая доля ее в земной коре составляет 0,034 %. Сера встречается в самородном состоянии (вулканическая сера), в форме сульфидов металлов (FeS, FeS₂, CuFeS₂, ZnS и др.), сульфатов (CaSO₄ · 2H₂O, Na₂SO₄ · 10H₂O). Много серы содержится в некоторых сортах нефти (в виде органических сульфидов) и природном газе (в виде H₂S). Самые большие неиспользуемые запасы серы содержатся в океанах в виде растворенных сульфатов магния, кальция и калия. В Мировом океане находится около 1,5 · 10⁹ км³ воды, а в 1 км³ этой воды – примерно 1 млн. т серы в виде сульфатов.

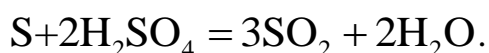
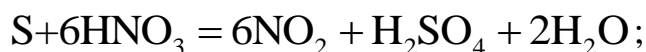
Элементарную серу получают выплавкой самородной серы, нагнетая перегретый водяной пар в подземные пласты с последующей откачкой расплава из скважин (метод Г. Фраша). Наибольшее количество серы получают как побочный продукт при очистке нефти и природного газа от органических сульфидов и сероводорода. Третий крупный источник серы – обжиг сульфидных минералов. Круговорот серы в природе в мировом масштабе в последние годы тщательно изучается, что обусловлено как нуждами промышленного производства, так и экологическими проблемами.

Сера (Z=16) имеет четыре стабильных изотопа: ³²S (95,02%), ³³S (0,75%), ³⁴S (4,21%), ³⁶S (0,02%). Аллотропия серы более обширна и сложна, чем у любого другого элемента, за исключением углерода. Сера способна образовывать устойчивые гомоцепи (-S-S-). При стандартных условиях устойчива ромбическая модификация (α -сера), кристаллы которой состоят из циклических молекул S₈, имеющих форму короны. Атомы серы в молекуле S₈ находятся в состоянии sp³-гибридизации и связаны между собой ковалентными связями. При охлаждении расплавленной серы образуется неустойчивая моноклинная модификация, кристаллы которой также состоят из циклических молекул S₈, но с менее плотной упаковкой. При быстром охлаждении рас-

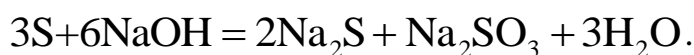
плавленной серы образуется еще одна нестабильная модификация - пластическая сера, образованная зигзагообразными бесконечными цепочками из атомов S. Сера уникальна тем, что в настоящее время новые аллотропные формы целенаправленно синтезируют, используя кинетически контролируемые реакции. Кроме классических аллотропных форм, содержащих циклические молекулы S_8 , получены другие циклические олигомеры (цикло- S_n), различные цепочечные полимеры (катена- S_n), неустойчивые малые молекулы S_n ($n=2-5$).

При стандартных условиях сера – твердое желтое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, растворимое во многих органических растворителях.

Электронная формула атома серы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. В соединениях проявляет степени окисления: -2, -1, +2, +4, +6. Сера - активный в химическом отношении элемент, особенно при повышенных температурах, способствующих разрыву связей S-S и раскрытию циклов. Особенно активна сера в расплаве и в парах. В таких условиях она реагирует со всеми простыми веществами, за исключением благородных газов, благородных металлов и азота. При нагревании сера окисляется концентрированными азотной и серной кислотами:



В кипящих растворах щелочей сера диспропорционирует:



Соединения серы многочисленны и очень разнообразны, что обусловлено не только большим числом возможных степеней окисления, но и образованием разных типов связей (ковалентной, координационной, ионной и даже металлической) и многообразием координационной геометрии для этого элемента.

Сера с водородом образует ряд сульфидов с общей формулой H_2S_x ($x = 1 - 23$). Простейший представитель этого ряда сероводород H_2S - единственный термодинамически устойчивый сульфид – бесцветный очень ядовитый газ с неприятным запахом. Водный раствор H_2S является слабой кислотой. Соли сероводородной кислоты – сульфиды – могут проявлять основные, амфотерные и кислотные свойства. Закономерности изменения растворимости сульфидов служат основой схемы качественного химического анализа.

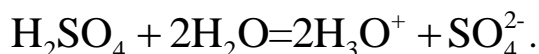
Для серы известно несколько неустойчивых низших оксидов: S_2O , S_2O_3 , SO , S_8O . Практическое значение имеют устойчивые оксиды SO_2 и SO_3 .

SO_2 – оксид серы(IV) – бесцветный тяжелый газ с удушливым запахом. Молекула SO_2 имеет угловое строение, атом серы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. SO_2 хорошо растворяется в воде, образуя гидрат $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и частично молекулы H_2SO_3 . Для SO_2 характерна окислительно-восстановительная двойственность, однако восстановительные свойства выражены сильнее.

Реакция взаимодействия SO_2 и H_2S – один из важных процессов, протекающих в природе. При извержении вулканов выделяются перегретые пары H_2S , SO_2 и воды, при взаимодействии которых получается сера, часто в виде крупных, хорошо образованных кристаллов. Это гидротермальный синтез. Серная кислота H_2SO_3 в свободном состоянии не выделена, однако при добавлении щелочей к водным растворам SO_2 образуются средние и кислые соли – сульфиты и гидросульфиты.

Оксид серы(VI) – SO_3 – это жидкое или твердое вещество при комнатной температуре. Молекулы SO_3 существуют только в газовой фазе и имеют форму равностороннего треугольника (sp^2 -гибридизация атомных орбиталей серы). При конденсации паров (44°C) образуется жидкость, состоящая из тримеров $(\text{SO}_3)_3$, образованных тетраэдрами $[\text{SO}_4]$ (sp^3 -гибридизация). Твердый SO_3 ($t_{\text{пл.}}^\circ = 17^\circ\text{C}$) существует в нескольких полиморфных модификациях. SO_3 имеет очень высокую реакционную способность и проявляет сильные окислительные свойства, при растворении его в воде образуется H_2SO_4 .

Серная кислота H_2SO_4 – один из важнейших продуктов химической промышленности. H_2SO_4 – это тяжелая вязкая жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой с выделением большого количества теплоты. В молекуле H_2SO_4 атом серы находится в состоянии sp^3 -гибридизации, молекулы жидкой кислоты соединены сильными водородными связями. H_2SO_4 – сильная двухосновная кислота, в разбавленных растворах диссоциирует нацело:



Однако, в концентрированных растворах существуют гидросульфат-ионы. Олеум – смесь полисерных кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1 - 4$) – образуется при растворении SO_3 в концентрированной (96%-ной) H_2SO_4 .

H_2SO_4 является многофункциональным химическим реагентом. Она образует два ряда солей – средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты). Сульф-

фат- и гидросульфат-ионы могут выступать в качестве лигандов при образовании комплексных соединений.

Сера с галогенами образует бинарные соединения SF_2 , S_xF_2 , SF_4 , SF_6 , оксогалогениды SOF_2 , SO_2F_2 и соединения более сложного состава, а также кислоты HSO_3F .

Сера применяется для получения серной кислоты, в пиротехнике и спичечном производстве, для вулканизации каучука. Коллоидная сера используется в сельском хозяйстве и медицине для борьбы с грибковыми заболеваниями растений, животных и человека.

3. Порядок выполнения работы

Приборы и реактивы: Пробирки, пипетки, микрошпатели, штатив, пробки с газоотводными трубками, спиртовка, электроплитка, асбестированная сетка, небольшие фарфоровые тигли, стеклянные палочки. Универсальная индикаторная бумага, фильтровальная бумага.

Сухие вещества: сульфид железа(II), сера, цинк (порошок, гранулы), железо (порошок, гранулы), сульфит натрия, медь (стружка).

Растворы: соляной кислоты (конц., 2M), серной кислоты (конц., 2M), перманганата калия (1M), бихромата калия (2M), сероводородной воды (насыщ.), азотной кислоты (конц., 2M), сульфата цинка (2M), сульфата марганца (2M), нитрата свинца (II), хлорида сурьмы (II), хлорида бария (2M), сульфида натрия (насыщ.), лакмуса, хлорида кадмия (2M), сульфата алюминия (2M), сульфата натрия (2M), сульфата калия (2M), тиосульфата натрия (2M), бромной воды, йодной воды.

Опыт 1. Окислительные и восстановительные свойства серы (Внимание! Опыты выполнять в вытяжном шкафу!)

Окислительные свойства серы

В сухую пробирку насыпьте смесь порошков цинка или железа с серой в соотношении 1:2. Пробирку нагрейте. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

Восстановительные свойства серы

В две пробирки насыпьте по одному микрошпателю порошка серы и добавьте в одну пробирку 5–6 капель концентрированной серной кислоты, в другую пробирку – такое же количество концентрированной азотной кислоты. Пробирки нагрейте. Что наблюдается? Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций взаимодействия серы с кислотами.

Опыт 2. Сероводород и его свойства

(Внимание! Работать в вытяжном шкафу: сероводород ядовит!)

Получение сероводорода и его горение

В пробирку поместите несколько мелких кусочков сульфида железа(II), закрепите пробирку в штативе и добавьте в нее 5–6 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ зажгите у конца трубки. Над пламенем горящего газа подержите смоченную водой универсальную индикаторную бумажку и наблюдайте изменение ее цвета.

Напишите уравнения реакций получения, горения сероводорода и взаимодействия с водой газа, полученного при горении сероводорода. Объясните изменение цвета индикатора.

Восстановительные свойства сероводорода

В две пробирки внесите по 5 капель растворов перманганата калия и бихромата калия. Растворы подкислите разбавленной серной кислотой и в каждую из пробирок добавьте по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора.

Объясните изменение окраски растворов. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Кислотные свойства сероводорода

С помощью универсальной индикаторной бумаги определите водородный показатель сероводородной воды. Что представляет собой водный раствор H_2S , какие молекулы и ионы находятся в этом растворе?

Напишите схемы ступенчатой диссоциации H_2S в растворе. Составьте выражения для расчета констант диссоциации. Выпишите из справочника численные значения констант диссоциации. Сделайте вывод о силе сероводородной кислоты.

Опыт 3. Получение сульфидов и изучение их растворимости

(Внимание! Опыты выполняются в вытяжном шкафу!)

Получение сульфидов

В пять пробирок поместите по 5 капель растворов сульфата цинка, сульфата марганца(II), нитрата свинца(II), хлорида сурьмы(II) и хлорида бария. В каждую пробирку добавьте по 5–6 капель раствора сульфида натрия. В каких пробирках образовались осадки? Отметьте их окраску.

Напишите уравнения реакций образования сульфидов в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Полученные сульфиды сохраните для следующих опытов.

Исследование растворимости сульфидов в соляной кислоте

В пробирки с полученными в предыдущем опыте сульфидами добавьте по 5 капель 2М раствора соляной кислоты. В каких пробирках наблюдается растворение осадков?

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

Растворимость сульфидов в азотной кислоте

В пробирки с нерастворившимися в HCl осадками добавьте концентрированную азотную кислоту (по 5 капель). Что наблюдается?

Напишите уравнения протекающих окислительно-восстановительных реакций.

Опыт 4. Получение оксида серы(IV) и его растворение в воде

(Внимание! Опыт выполнять в вытяжном шкафу!)

Приготовьте две пробирки: одну с раствором нейтрального лакмуса, другую с дистиллированной водой. Третью пробирку наполните на 1/3 ее объема кристаллами сульфита натрия, добавьте 6–8 капель 2М раствора серной кислоты и быстро накройте пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ пропускайте в пробирки с нейтральным лакмусом и дистиллированной водой в течение двух-трех минут. Если выделение газа идет недостаточно энергично, пробирку осторожно подогрейте. Полученный раствор SO_2 в воде сохраните до следующего опыта. На какие свойства водного раствора SO_2 указывает окраска лакмуса? Напишите уравнения реакций получения сернистого газа, его взаимодействия с водой, протекающего с образованием гидрата $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и схему равновесия в полученном растворе. В каком направлении сместится равновесие при добавлении щелочи?

Опыт 5. Окислительные и восстановительные свойства соединений серы(IV)

Восстановительные свойства сульфита натрия

В пробирку, содержащую 5–6 капель раствора перманганата калия и 3–4 капли 2М раствора соляной кислоты, прибавьте несколько кристалликов сульфита натрия. Отметьте обесцвечивание раствора в связи с переходом иона MnO_4^- в ион Mn^{2+} . В какое соединение при этом перешел сульфит натрия? Добавив 1–2 капли 2М азотной кислоты и столько же раствора хлорида бария, убедитесь в переходе иона SO_3^{2-} в ион SO_4^{2-} . Отметьте наблюдаемые явления и напишите уравнения всех протекающих реакций.

Окислительные свойства сульфита натрия

В пробирку с раствором сульфида натрия Na_2S внесите несколько капель 2М серной кислоты и 2–3 микрошпателя сульфита натрия Na_2SO_3 . Наблюдайте помутнение раствора. Напишите уравнение реакции.

Диспропорционирование сульфита натрия

(Внимание! Опыт выполнять в вытяжном шкафу!)

Поместите микрошпатель кристаллического сульфита натрия в сухую пробирку и нагрейте в пламени спиртовки в течение 4–5 мин. После того как

пробирка остынет, растворите ее содержимое в воде. Полученный раствор разделите на две части. К первой части добавьте реактив для обнаружения сульфид-ионов. Какое другое соединение образуется при диспропорционировании сульфита натрия и как его обнаружить? Проведите качественную реакцию его обнаружения со второй частью полученного раствора.

Напишите уравнения реакций: а) диспропорционирования сульфита натрия; б) взаимодействия сульфида натрия с хлоридом кадмия; в) взаимодействия сульфата натрия с хлоридом бария.

Опыт 6. Дегидратирующие свойства серной кислоты

На листочке фильтровальной бумаги с помощью стеклянной палочки сделайте надпись 2М раствором серной кислоты. Бумагу просушите, держа высоко над пламенем горелки. Отметьте и объясните почернение бумаги. Какое свойство проявляет концентрированная серная кислота в этом опыте?

Опыт 7. Взаимодействие серной кислоты с металлами

Взаимодействие разбавленной серной кислоты с металлами

В три пробирки внесите по 5–8 капель 2М раствора серной кислоты и по 2–3 кусочка металлов: в первую – цинка, во вторую – железа, в третью – меди. Если реакция идет медленно, слегка подогрейте пробирки. В каком случае реакция идет и почему? Напишите уравнения протекающих реакций. Какой элемент в этих реакциях является окислителем?

Взаимодействие концентрированной серной кислоты с медью

В тигель поместите 1–2 кусочка медной стружки и прилейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты. Тигель нагрейте на асбестированной сетке на электроплитке. Влажную индикаторную бумажку поднесите к выделяющемуся газу. Отметьте изменение окраски индикатора. По запаху определите, какой газ выделяется (Осторожно! Газ ядовит).

Содержимое тигля выпарьте, охладите и растворите, прибавив в тигель 8–10 капель дистиллированной воды. Перенесите пипеткой некоторое количество фильтрата в чистую пробирку. Отметьте окраску фильтрата. Для какого иона характерна эта окраска? Опишите наблюдаемые явления. Ответьте на поставленные вопросы. Напишите уравнение реакции и укажите, какой элемент в молекуле серной кислоты является окислителем.

Взаимодействие концентрированной серной кислоты с цинком

В тигель поместите немного цинковой пыли и налейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты. Тигель слегка нагрейте. К выделяющемуся газу над тиглем поднесите фильтровальную бумагу, смоченную раствором азотнокислого свинца. Объясните появление темного пятна на этой бумаге. Опишите наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций взаимодействия концентрированной серной кислоты с цинком с образованием: а) сернистого газа; б) серы; в) сероводорода.

Опыт 8. Гидролиз серосодержащих солей

Обратимый гидролиз сульфида натрия

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите каплю раствора сульфида натрия. Определите водородный показатель раствора. Запишите уравнение реакции гидролиза Na_2S .

Необратимый гидролиз сульфида алюминия

К 3–4 каплям раствора сульфата алюминия добавьте несколько капель раствора сульфида натрия. Какую окраску имеет полученный осадок? Почему? Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата алюминия с сульфидом натрия в водном растворе.

Обратимый гидролиз сульфита натрия

С помощью универсальной индикаторной бумаги определите рН свежеприготовленного раствора. Запишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Необратимый гидролиз сульфита алюминия

К 3–4 каплям раствора сульфата алюминия прибавить по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия. Что наблюдается?

Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата алюминия с сульфитом натрия в водном растворе.

Обратимый гидролиз сульфатов

С помощью универсальной индикаторной бумаги определите рН растворов сульфатов цинка, марганца(II), алюминия, натрия и калия.

Напишите уравнения гидролиза солей в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Какие из перечисленных солей гидролизу не подвергаются?

Опыт 9. Различная растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте

В двух пробирках получите обменной реакцией сульфит и сульфат бария, для чего возьмите по 3–4 капли растворов соответствующих солей. Наблюдайте образование осадков в обеих пробирках. Сравните растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте, добавив в обе пробирки по 1–2 капли 2М азотной кислоты. Что наблюдается? Можно ли этой реакцией различить ионы SO_3^{2-} и SO_4^{2-} ? Напишите уравнения реакций получения сульфата и сульфита бария и растворения последнего в кислоте.

Опыт 10. Тиосульфат натрия и его свойства

Неустойчивость тиосульфата в кислой среде

Внесите в пробирку 5–6 капель раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 3–4 капли 2М серной кислоты. Отметьте выпадение серы. По запаху определите,

какой газ выделяется. Приведите графическую формулу тиосульфата натрия. Напишите уравнение реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой. Укажите окислитель и восстановитель.

Восстановительные свойства тиосульфата натрия

В две пробирки внесите по 5–6 капель бромной и йодной воды. В обе пробирки добавьте по несколько капель тиосульфата натрия до обесцвечивания растворов. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что бром окисляет тиосульфат до сульфата, при этом в реакции участвует вода. Выделившаяся сера является продуктом побочной реакции. Йод окисляет тиосульфат до тетраионата $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. В какую степень окисления переходит при этом бром и йод? Может ли хлорная вода окислить тиосульфат натрия? Ответ мотивируйте.

Опыт 11. Контрольный

Получите у лаборанта или преподавателя сухую соль, растворите ее в дистиллированной воде и размешайте стеклянной палочкой. Установите известными вам реакциями, является ли данная соль сульфитом, сульфатом, тиосульфатом или сульфидом. В каждом отдельном случае берите 5–6 капель исходного раствора.

Опишите методику выполнения опыта и наблюдаемые явления, на основании которых делается вывод о присутствии или отсутствии каждого иона. Запишите уравнения реакций.

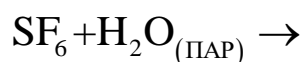
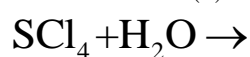
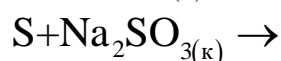
4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

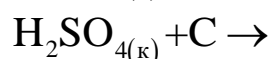
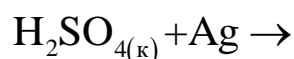
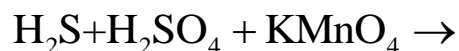
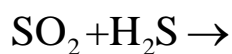
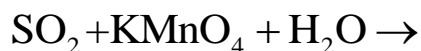
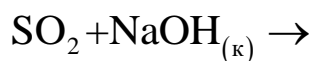
Напишите электронные и электронно-графические формулы атома серы в нормальном и возбужденном состояниях.

Масса молекулы полисеры S_x составляет $4,26 \cdot 10^{-22}$ г, а масса атома серы $5,32 \cdot 10^{-23}$ г. Найдите состав молекулы.

Определите объем (л) воды, необходимый для полного растворения 150 л (н. у.) сероводорода, если образуется 0,5%-й раствор.

Напишите уравнения реакций:





Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания при получении серной кислоты контактными и нитрозными методами.

Установите, одинаковое ли (да, нет) количество газа (моль) выделится при взаимодействии:

- а) железа и алюминия с 0,46 моль серной кислоты в разбавленном растворе,
- б) меди и серебра с 1,24 моль серной кислоты в концентрированном растворе.

Определите массу (г) вещества, образующегося при поглощении продукта полного сгорания 5,6 л (н. у.) сероводорода раствором, содержащим 20 г гидроксида натрия.

При анализе порции некоторого серосодержащего вещества массой 18,324 г получено 35,01 г сульфата бария. Определите массовую долю серы во взятом для анализа веществе.

Объясните, чем отличаются окислительные свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты.

В учебной литературе утверждается, что сероводород – сильный восстановитель. Какая справочная величина является показателем окислительной или восстановительной способности? Чему она равна для сероводорода?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Болтромаеюк, В. В. Общая химия: Пособие для подготовки к централизованному тестированию: пособие [Электронный ресурс]. – Минск: ТетраСистемс, 2012. – 191 с. – Режим доступа: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=111929 – Загл. с экрана.

2. Глинка, Н. Л. Общая химия [Текст]: учебное пособие для студентов нехим. специальностей вузов / под ред. А. И. Ермакова. – Москва: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст]: учебное пособие для студентов нехимических специальностей вузов / под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – Москва: Интеграл-Пресс, 2008. – 240 с.

Дополнительная литература

4. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ [Текст]: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко; под ред. Р. А. Лидина. – Москва: Дрофа, 2008. – 685 с.
5. Тиванова, Л. Г. Демонстрационный эксперимент в химии [Текст]: учебное пособие [для студентов специальности "Химия"] / Л. Г. Тиванова, Т. Ю. Кожухова, С. П. Говорина; ГОУ ВПО "Кемер. гос. ун-т". – Кемерово: 2010. – 86 с. – Доступна электронная версия: http://biblioclub.ru/index.php?page=book_view_red&book_id=232816

Методические издания

6. Буланова, Т. В. Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории [Текст]: методические указания к лабораторной работе по дисциплинам «Химия» и «Общая и неорганическая химия» для студентов I курса инженерно-технических специальностей и направлений подготовки очной и заочной форм обучения / Т. В. Буланова, Ю. А. Михайленко; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева», Каф. химии, технологии неорганич. веществ и наноматериалов. – Кемерово: Издательство КузГТУ, 2013. – 20 с. – Доступна электронная версия: <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=5472>
7. Ченская, В. В. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие [Текст]: методические указания к лабораторной работе по дисциплинам «Химия» и «Общая и неорганическая химия» для студентов инженерно-технических специальностей и направлений очной и заочной форм обучения / В. В. Ченская, Е. В. Цалко; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева», Каф. химии и технологии неорганич. веществ. – Кемерово: Издательство КузГТУ, 2012. – 16 с. – Доступна электронная версия: <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=2594>
8. Прилепская, Л. Л. Окислительно-восстановительные процессы [Текст]: методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Химия» для студентов инженерно-технических специальностей и направлений очной и заочной форм обучения / Л. Л. Прилепская; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева», Каф. химии и технологии неорганич. веществ. – Кемерово: Издательство КузГТУ, 2011. – 16 с. – Режим доступа: <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=2010>. – Загл. с экрана.

9. Прилепская, Л. Л. Электрохимические системы [Текст]: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химия» для студентов инженерно-технических специальностей и направлений подготовки очной и заочной форм обучения / Л. Л. Прилепская, О. А. Кузнецова; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева», Каф. химии и технологии неорганич. веществ. – Кемерово: Издательство КузГТУ, 2012. – 28 с. – Доступна электронная версия: <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=2517>