

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебная программа дисциплины

Курс лекций

➤ Лабораторный практикум

Методические указания по самостоятельной работе

Банк тестовых заданий в системе UniTest



УДК 540
ББК 24.1
К66

Электронный учебно-методический комплекс по дисциплине «Неорганическая химия» подготовлен в рамках реализации в 2007 г. программы развития ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» на 2007–2010 гг. по разделу «Модернизация образовательного процесса».

Рецензенты:

Красноярский краевой фонд науки;
Экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

Корытцева, Л. Н.

К66 Неорганическая химия. Версия 1.0 [Электронный ресурс] : лаб. практикум / Л. Н. Корытцева, Г. Т. Королев. – Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2008. – (Неорганическая химия : УМКД № 265-2007 / рук. творч. коллектива С. Д. Кирик). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : *Intel Pentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 2 Мб свободного дискового пространства ; привод *DVD* ; операционная система *Microsoft Windows 2000 SP 4 / XP SP 2 / Vista* (32 бит) ; *Adobe Reader 7.0* (или аналогичный продукт для чтения файлов формата *pdf*).

ISBN 978-5-7638-1497-2 (комплекса)

Номер гос. регистрации в ФГУП НТЦ «Информрегистр» 0320802707 от 01.01.0001 г. (комплекса)

Настоящее издание является частью электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Неорганическая химия», включающего учебную программу, курс лекций, методические указания по самостоятельной работе, контрольно-измерительные материалы «Неорганическая химия. Банк тестовых заданий», наглядное пособие «Неорганическая химия. Презентационные материалы»

В соответствии с учебной программой дисциплины приведены лабораторные работы, даны краткие теоретические сведения, порядок выполнения, контрольные вопросы и упражнения по каждой лабораторной работе.

Предназначен для студентов направлений подготовки бакалавров 150100.62 «Металлургия», 280200.62 «Защита окружающей среды» укрупненных групп 150000 «Металлургия, машиностроение, металлообработка», 280000 «Безопасность жизнедеятельности, природообустройство и защита окружающей среды».

© Сибирский федеральный университет, 2008

Рекомендовано Инновационно-методическим управлением СФУ
в качестве учебного пособия

Редактор Т. М. Пыжик

Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр технологий электронного обучения информационно-аналитического департамента СФУ; лаборатория по разработке мультимедийных электронных образовательных ресурсов при КрЦНИТ

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подп. к использованию 01.09.2008

Объем 2 Мб

Красноярск: СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Оглавление

ВВОДНОЕ ЗАНЯТИЕ	5
Лабораторная работа 1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	10
Краткие теоретические сведения	10
Методика и порядок выполнения работы	27
Контрольные вопросы и упражнения	30
Лабораторная работа 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ С ЗАДАНЫМ СОСТАВОМ	31
Краткие теоретические сведения	31
Методика и порядок выполнения работы	36
Лабораторная работа 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	39
Краткие теоретические сведения	39
Методика и порядок выполнения работы	52
Контрольные вопросы и упражнения	53
Лабораторная работа 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	55
Краткие теоретические сведения	55
Методика и порядок выполнения работы	64
Контрольные вопросы и упражнения	71
Лабораторная работа 5. ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	72
Краткие теоретические сведения	72
Методика и порядок выполнения работы	83
Контрольные вопросы и упражнения	86
Лабораторная работа 6. СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	87
Краткие теоретические сведения	87
Методика и порядок выполнения работы	99
Контрольные вопросы и упражнения	107
Лабораторная работа 7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА S-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	108
Краткие теоретические сведения	108
Методика и порядок выполнения работы	114



Контрольные вопросы и упражнения	122
Лабораторная работа 8. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА P-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	123
Краткие теоретические сведения	123
Методика и порядок выполнения работы	129
Контрольные вопросы и упражнения	138
Лабораторная работа 9. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА D-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	139
Краткие теоретические сведения	139
Методика и порядок выполнения работы	145
Контрольные вопросы и упражнения	154
Лабораторная работа 10. ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ	155
Краткие теоретические сведения	155
Методика и порядок выполнения работы	159
Лабораторная работа 11. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ соли В РАСТВОРЕ	161
Краткие теоретические сведения	161
Методика и порядок выполнения работы	162
ПРИЛОЖЕНИЕ	164
Библиографический список	189

ВВОДНОЕ ЗАНЯТИЕ

План занятия

1. Цель изучения химии
2. Организация учебного процесса
3. Инструктаж по технике безопасности (ТБ)

Цель изучения химии

Материал изучаемой дисциплины является основой для изучения последующих дисциплин, таких как органическая, физическая, коллоидная химия, а также ряда дисциплин по профилю будущей специальности:

- теория пиро-, гидро-, электрометаллургических процессов;
- теоретические основы металлургической теплотехники;
- проблемы экологии и энергосбережения в экологии;
- теория литейных процессов;
- процессы порошковой металлургии;
- металлургические технологии переработки техногенного и вторичного сырья.

Организация учебного процесса

Вид учебной работы	Всего зачетных единиц (часов)
Общая трудоемкость дисциплины	5 (180)
Аудиторные занятия:	
1. Лекции	1,42 (51)
2. Лабораторные работы (ЛР)	0,94 (34)
3. Самостоятельная работа:	2,64 (95)
а) изучение теоретического курса (ТО)	1,5 (54)
б) выполнение и защита СРС (ДЗ)	1,14 (41)
Вид итогового контроля (экзамен)	

Лекции читает лектор в лекционной аудитории согласно расписанию. Они сопровождаются демонстрационным экспериментом – эффективным средством наглядности в преподавании химии. Демонстрационные опыты раскрывают особенности химических реакций и процессов, которые не всегда можно передать словами. Это повышает эффективность обучения и облегчает формирование химического мышления. Кроме того, показ химических опытов на лекциях дает эмоциональную нагрузку, развивая интерес к учебному материалу.

Лабораторные работы (ЛР) проводит ведущий преподаватель в химической лаборатории (согласно расписанию).



Лабораторные работы выполняются по вариантам.

Преподаватель присваивает студенту номер варианта всех лабораторных работ, предусмотренных учебным планом.

Опыты одного варианта лабораторных работ выполняют два человека.

Студент может быть допущен к выполнению лабораторной работы при наличии подготовленного отчета о лабораторной работе.

Отчет о лабораторной работе должен включать следующие разделы:

1. Цель работы (краткая и четкая формулировка одной-двумя фразами).
2. Теоретическое введение (конспективное изложение только тех сведений, которые нужны при выполнении работы).

3. Методика и порядок выполнения работы:

- название опыта;
- последовательность проведения опыта;
- наблюдаемые внешние эффекты в ходе реакции (выделение газа, выпадение осадка, изменение цвета раствора);
- уравнения протекающих реакций;
- выводы после каждого опыта.

Последние три пункта студенты выполняют непосредственно на занятии.

Отчет о лабораторной работе оформляется в компьютерном или рукописном варианте на одной стороне листа формата А4 (297×210) черной или синей пастой.

Размеры полей: левое – 30 мм от края, правое – 10 мм, верхнее – 15 мм, нижнее – 15 мм (рамки не вычерчивают).

В тексте отчета нельзя сокращать слова. Заголовки разделов располагают симметрично тексту, точку в конце заголовка не ставят. Заголовки не подчеркивают и не выделяют другим цветом. Расстояние между заголовками и текстом должно быть 10–15 мм. Разделы отчета нумеруют арабскими цифрами с точкой на конце.

Каждый отчет по лабораторной работе предваряется титульным листом, выполненным согласно ГОС пр. № 20 от 01.02.2007 г. (о введении изменения № 2 к СТП 2.407-2005). Образец титульного листа имеется во всех учебных лабораториях на стендах.

Страницы нумеруют арабскими цифрами в правом верхнем углу, титульный лист включают в общую нумерацию отчета, но номер страницы не ставят.

Студент, не подготовившийся к выполнению лабораторной работы, готовится к ней во время занятия и отрабатывает пропущенную работу во внеурочное время. В этом случае оценка (з. е.) при защите лабораторной работы снижается.

После выполнения лабораторной работы и представления студентом законченного отчета осуществляется защита лабораторной работы в форме тест-контроля или непосредственного опроса студента по результатам экспериментальных исследований.

Перечень лабораторных работ

№ п/п	№ раздела дисциплины	Наименование лабораторных работ, трудоемкость, зачетные единицы (часы)
1	Вводное занятие	Техника безопасности в химической лаборатории 0,06 (2)
2	1	ЛР 1. Скорость химических реакций и химическое равновесие 0,10 (4)
3	4	ЛР 2. Приготовление растворов заданного состава 0,06 (2)
4	4	ЛР 3. Электролитическая диссоциация и гидролиз солей 0,12 (4)
5	5	ЛР 4. Окислительно-восстановительные реакции 0,10 (4)
6	5	ЛР 5. Элементы электрохимии 0,10 (4)
7	6	ЛР 6. Свойства неметаллов и их соединений 0,06 (2)
9	6	ЛР 7. Химические свойства s-металлов и их соединений 0,06 (2)
10	6	ЛР 8. Химические свойства p-металлов и их соединений 0,06 (2)
11	6	ЛР 9. Химические свойства d-металлов и их соединений 0,10 (4)
12	7	ЛР 10. Иодометрическое определение меди 0,06 (2)
13	7	ЛР 11. Кондуктометрическое определение соли в растворе 0,06 (2)

При выполнении лабораторных работ студенты должны знать и соблюдать следующие правила:

- перед проведением опыта прочитать соответствующие описания, подготовить все, что требуется для проведения опыта, выяснить непонятные вопросы у преподавателя и только после этого приступить к выполнению работы;
- рабочее место содержать в чистоте и порядке, оберегать учебную литературу от попадания на нее воды, химических реактивов и т. д.;
- не проводить опыты, не предусмотренные в соответствующих указаниях;
- все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, кислотами и щелочами проводить в вытяжном шкафу;
- прежде чем взять необходимый реактив, внимательно прочесть этикетку с названием реактива, затем вернуть реактив на то же место;
- не уносить реактивы (растворы кислот и щелочей) на свои рабочие места, а пользоваться ими в вытяжном шкафу;
- сухие реактивы брать чистым микрошпателем;

- не принимать пищу в лаборатории;
- не бросать в водопроводные раковины бумагу, битое стекло, остатки металлов и т. д. (для этого следует пользоваться специальными емкостями);
- не сливать отходы химреактивов (кислот и щелочей) в канализацию, а использовать для этого специальные емкости, находящиеся в вытяжном шкафу.

По окончании работы необходимо вымыть использованную химическую посуду и привести рабочее место в порядок.

Соблюдение порядка в лаборатории, получение необходимых приборов и некоторых реактивов и пр. входят в обязанности дежурных, которые назначаются преподавателем.

Самостоятельная работа студентов по дисциплине «Неорганическая химия» предполагает два вида этой работы: работу над теоретической частью этого курса (Т.О.) и выполнение домашних заданий для закрепления и проверки опорных знаний (домашних) (ДЗ).

Теоретическая часть курса прорабатывается с использованием лекционного материала и дополнительной литературы, список которой предлагает лектор.

Домашние задания студенты получают у преподавателя на первой неделе учебного семестра в соответствии с номером варианта, присвоенного студенту на весь семестр. Задания изложены в методических указаниях¹, имеющихся в библиотеке и в фонде кафедры.

Перед выполнением домашнего задания студент должен проработать материал лекций по данной теме и рекомендуемую литературу.

В начале каждого задания дается перечень основных вопросов, на которые студенту необходимо обратить внимание при теоретической подготовке, и примеры решения типовых задач.

При затруднении в выполнении ДЗ либо при неправильном выполнении студенты могут получить у преподавателя консультацию. Консультации проводятся еженедельно и включены в расписание преподавателей.

Форма отчетности

Студент представляет домашнее задание в виде письменной работы, выполненной в отдельной тетради либо на листах (формат А4).

На титульном листе указывается тема домашнего задания, номер варианта, специальность и номер группы, ФИО студента, ФИО преподавателя.

При выполнении домашнего задания формулируется вопрос или условие задачи и далее дается четкий ответ.

Преподаватель контролирует выполнение ДЗ (проверяет) и в случае необходимости проводит индивидуальную беседу со студентом.

Уровень усвоения материала контролируется тестовыми заданиями.

¹ Неорганическая химия: Задания для самостоятельной работы студентов всех специальностей / Л.Н. Корытцева и др. – Красноярск: ГАЦМиЗ, 2001. 44 с.

Задания для самостоятельной работы студентов

Тема	Объем, з. е. (часы)	Задание для СРС (ДЗ)
1. Элементы химической термодинамики	0,11 (4)	1. Общие закономерности протекания химических процессов
2. Химическая кинетика и равновесие	0,17 (6)	
3. Электронное строение атома	0,14 (5)	2. Строение атома и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева
4. Химическая связь	0,28 (10)	-
5. Растворы и их свойства	0,17 (6)	3. Растворы электролитов
6. Ионные равновесия в растворах электролитов	0,17 (6)	
7. Окислительно-восстановительные реакции	0,22 (8)	4. Окислительно-восстановительные реакции
8. Основы электрохимии	0,28 (10)	5. Элементы электрохимии
9. Обзор химических свойств неметаллов и их соединений	0,11 (4)	-
10. Комплексные соединения	0,08 (3)	-
11. Свойства металлов и их соединений	0,42 (15)	6. Химия s-металлов 7. Химия p-металлов 8. Химия d-металлов
12. Химические и физико-химические методы анализа	0,22 (8)	-
13. Физические методы анализа	0,08 (3)	-

Студент допускается к экзамену, если отработал все лабораторные работы и защитил не менее 60 % от их количества.

Инструктаж по технике безопасности (ТБ)

Перед началом проведения лабораторных работ со студентами проводится инструктаж на рабочем месте согласно инструкции № 702.007.2004, утвержденный от 28.06.2004 г. Студенты, прослушавшие инструктаж, расписываются в журнале по ТБ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость химических реакций и химическое равновесие.

Краткие теоретические сведения

Константа химического равновесия. Закон действующих масс

Количественной характеристикой химического равновесия является его константа. Она представляет отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к произведению молярных концентраций оставшихся неизрасходованными исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Обозначая квадратными скобками равновесные концентрации участников обратимой реакции: $aA + bB \leftrightarrow lL + mM$, получим

$$K_c = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Это выражение представляет собой математическую формулу основного закона химического равновесия – *закона действующих масс*, который читается следующим образом:

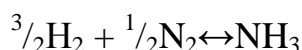
В изотермических условиях химического равновесия отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению молярных концентраций исходных веществ, также взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной.

Закон действующих масс был открыт в 1864 году Гульбергом и Вааге. Они назвали молярные концентрации взаимодействующих веществ «действующими массами» или «активными массами». Через год Бекетов, не зная о их работе, также обратил внимание на зависимость константы равновесия от концентраций взаимодействующих веществ.

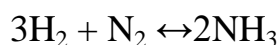
Закон действующих масс справедлив только для разбавленных (менее 0,01М) жидких и газообразных растворов. С увеличением концентрации или давления (для газообразных веществ) возрастают отклонения от закона, особенно для твердых растворов электролитов, содержащих многозарядные ионы.

При определении K_c следует обратить внимание на то, как записано уравнение обратимой реакции. Например, для реакции синтеза аммиака при определенных условиях константа равновесия будет иметь разные значения в зависимости от стехиометрии уравнения:





$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{H}_2]^{3/2} \cdot [\text{N}_2]^{1/2}} = 6,5 \cdot 10^{-3};$$



$$K_2 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} = K_1^2 = 4,2 \cdot 10^{-5}.$$

Для гомогенных химических равновесий, устанавливающихся в газовых смесях, константа равновесия может быть выражена как через молярные концентрации, так и через парциальные давления K_p .

Парциальным давлением газа в газовой смеси называют давление, которое оказывал бы этот газ, если бы из смеси были удалены остальные газы при условии сохранения первоначальных объема и температуры. Общее давление газовой смеси, состоящей из идеальных газов, равно смеси парциальных давлений. Это соотношение называют законом Дальтона: $p = \sum p_i$.

Для каждого газа такой смеси справедливо уравнение Клайперона – Менделеева: $p_i V = V_i RT$. Объединяя эти соотношения, получим уравнение состояния смеси идеальных газов

$$p = (p_1 + p_2 + \dots + p_n) = (V_1 + V_2 + \dots + V_n) \frac{RT}{V}.$$

Парциальное давление каждого из компонентов может быть вычислено по формуле

$$p_i = p \cdot \alpha_i,$$

где α_i – молярная доля i -го газа,

$$\alpha_i = \frac{V_i}{(V_1 + V_2 + \dots + V_n)}.$$

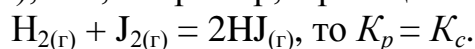
Между значениями K_c и K_p существует определенное соотношение:

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

где ΔV – изменение количества (моль) газообразных веществ в реакции:

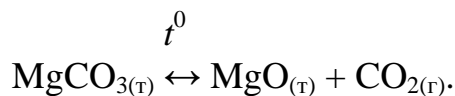
$$\Delta V = (l + m) - (a + b).$$

Если в реакции не происходит изменения количества взаимодействующих веществ ($\Delta V = 0$), как, например, в реакции:



Большинство химических равновесий являются гетерогенными, т. е. равновесиями в системах, содержащих две фазы и более. Опыт показывает, что конденсированные фазы (жидкие и твердые), не улетучивающиеся в реакции и не переходящие полностью в раствор, не оказывают влияния на кон-

станту равновесия. Изменение их массы, связанное с расходом или образованием веществ в исследуемой реакции, не влечет за собой изменение состава и, следовательно, не нарушает равновесия. Рассмотрим гетерогенную, обратимую реакцию



В этой реакции, протекающей в закрытой системе, концентрация твердого реагента, например карбоната, может быть представлена так:

$$[\text{MgCO}_3] = \frac{V(\text{MgCO}_3)}{V_k},$$

где k – объем кристаллов твердой фазы MgCO_3 . Число молей этого компонента $V(\text{MgCO}_3) = \frac{m(\text{MgCO}_3)}{M(\text{MgCO}_3)}$. Учитывая, что $V_k = \frac{m(\text{MgCO}_3)}{\rho(\text{MgCO}_3)}$, получим

$$[\text{MgCO}_3] = \frac{m[\text{MgCO}_3] \cdot \rho(\text{MgCO}_3)}{M(\text{MgCO}_3) \cdot m(\text{MgCO}_3)} = \frac{\rho(\text{MgCO}_3)}{M(\text{MgCO}_3)} = \text{const.}$$

Аналогично можно показать, что не меняется концентрация и оксида магния. Поэтому значения $[\text{MgCO}_3]$ и $[\text{MgO}]$ как молекулярных констант входят в неявной форме в значения константы равновесия K_c , и последняя определяется только значением равновесной концентрации диоксида углерода, $K_c = [\text{CO}_2]$

Как только система, например, с газообразными веществами, приходит к состоянию химического равновесия ($\Delta G = 0$), то из уравнения Вант – Гоффа следует $\Delta G^0 + RT \ln K_p = 0$ или $\Delta G^0 = - RT \ln K_p$.

Учитывая уравнения Гиббса $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S$,

$$\text{получим } RT \ln K_p = \Delta H^0 + T\Delta S \quad \text{или} \quad \ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Это соотношение называют интегральной формой уравнения Вант–Гоффа. Оно дает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении. Слагаемое $\Delta S^0 / R$ можно считать при небольших изменениях температуры величиной постоянной, тогда

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const.}$$

Из этого уравнения следует, что величина K_p возрастает с повышением температуры в обратимых реакциях, сопровождающихся поглощением энергии ($\Delta H^0 > 0$). Если же обратимая реакция является экзотермической ($\Delta H^0 < 0$), то величина K_p увеличивается при понижении температуры. Наконец, при $\Delta H^0 \approx 0$ константа равновесия от температуры не зависит.

Если известны константы равновесия при температурах T_1 и T_2 , то можно получить соотношение, позволяющее рассчитать величину ΔH^0 для интервала ($T_2 - T_1$):

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

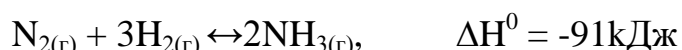
Принцип Ле Шателье

На константу равновесия не влияет изменение концентраций реагентов и продуктов реакции. Однако если выводить непрерывно образующиеся вещества из реакционной смеси (удаление выделяющихся газов, образующихся осадков малорастворимых веществ), то система все время будет находиться в неравновесном состоянии, в ней будет происходить образование все новых и новых количеств продуктов. Выход продуктов обратимой реакции можно повысить и другим путем: либо изменяя температуру реакции, либо повышая давление и концентрации реагентов.

В 1884 году Ле Шателье сформулировал получивший его имя общий принцип смещения химического равновесия.

Если на систему, находящуюся в химическом равновесии, воздействовать извне путем изменения какого-либо параметра, влияющего на равновесие, то равновесие смещается в том направлении, которое способствует восстановлению первоначального состояния системы.

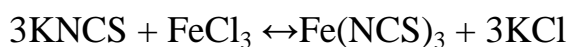
Рассмотрим влияние отдельных параметров. Повышение температуры вызывает смещение равновесия в том направлении, в котором обратимая химическая реакция идет с поглощением энергии в форме теплоты, т. е. в направлении эндотермической реакции



происходит выделение энергии. Следовательно, повышение температуры будет смещать равновесие влево, в сторону разложения аммиака на азот и водород. Например, выход аммиака по этой реакции при 300 °С и 20 МПа составляет 64 %, а при 600 °С и том же давлении – всего 8 %.

Повышение давления в соответствии с принципом Ле Шателье смещает равновесие в направлении той реакции, которая связана с уменьшением объема системы. В приведенной выше реакции синтеза аммиака увеличение давления способствует увеличению выхода продукта. В частности, при 300 °С и давлении 100 МПа выход аммиака достигает 92 %. Чем меньше изменение объема системы в обратимой химической реакции, тем меньше влияние давления на сдвиг равновесия. Когда объем системы в реакции не изменяется, давление не оказывает никакого воздействия на смещение химического равновесия. Например, в реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{J}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HJ}_{(\text{г})}$ изменение объема системы равно нулю, поэтому ни увеличение, ни уменьшение давления не смещает это равновесие.

Введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация введенного реагента будет уменьшаться. Так, добавление KNCS в равновесную систему



вызывает образование новых количеств роданида железа и хлорида калия. Степень смещения равновесия при данном количестве введенного реагента зависит от его стехиометрического коэффициента: чем он больше, тем больше и степень смещения равновесия. В частности, добавление KNCS смещает равновесие в большей степени, чем добавление того же количества FeCl_3 .

Катализатор не влияет на значение K_c , не смещает химическое равновесие, так как он изменяет скорости прямой и обратной реакции в одинаковой степени. Катализатор только увеличивает скорость достижения равновесия. Он приводит реакцию к тому же состоянию равновесия за меньший промежуток времени, чем могла это сделать сама система без катализатора.

При введении в равновесную систему, находящуюся при постоянном давлении, инертного газа (газа, не участвующего в реакции) все парциальные давления газообразных веществ уменьшаются. Например, если в равновесную систему $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ добавить аргон, то общее давление по условию не изменится: $p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{NH}_3} + p_{\text{Ar}}$. Но так как в ходе прямой реакции происходит уменьшение количеств газообразных веществ и объема, равновесие после добавления аргона сместится влево; произведение $(p_{\text{N}_2}) \cdot (p_{\text{H}_2})^3$ уменьшится сильнее, чем $(p_{\text{NH}_3})^2$, а это потребует при $K_p = \text{const}$ дополнительного уменьшения $(p_{\text{H}_2})^3$ за счет разложения аммиака. Поэтому разбавление инертным газом реакционной смеси полезно только тогда, когда реакция протекает с увеличением объема и с увеличением количеств газообразных веществ, т. е. действие инертного газа равносильно уменьшению давления. Если же $\Delta V = 0$, то система будет нечувствительна к присутствию инертного газа.

Принцип Ле Шателье имеет огромное практическое значение. Он позволяет качественно определить условия, при которых можно получить максимально возможный выход продуктов от данной реакции.

Химическая кинетика

Химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного течения химических реакций, а также рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако знания рассмотренных закономерностей еще недостаточно, чтобы предсказать реальную возможность химической реакции, определить скорость реакции и ее механизм, а также управлять процессом. Быстрота реакции зачастую не связана со значением ее энергии Гиббса. Например, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды:



В то же время первая реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а вторая реакция протекает мгновенно. Скорость и механизм химических реакций изучает химическая кинетика.

Скорость химических реакций

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе). Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, например, твердой и жидкой, твердой и газообразной.

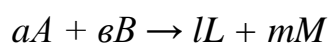
Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Так как отношение количества вещества к единице объема называется концентрацией C , то скорость гомогенной реакции – это изменение веществ или продуктов во времени. Различают среднюю и мгновенную скорости реакции.

Средняя скорость реакции

$$v = (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = -\Delta C / \Delta t,$$

где C_2 и C_1 – концентрации исходного вещества в момент времени t_2 и t_1 . Знак минус означает, что концентрация исходного вещества уменьшается. В ходе реакции изменяются концентрации реагирующих веществ и соответственно скорость реакции. Скорость реакции в данный момент времени, или мгновенная (истинная) скорость $v = \pm dc/dt$. Скорость реакции принимается всегда положительной, поэтому производная исходных концентраций берется со знаком минус, а продуктов реакции – со знаком плюс.

В ходе реакции изменяются концентрации всех исходных веществ и продуктов реакции. Для реакций с различными стехиометрическими коэффициентами скорость изменения концентраций реагентов будет различна, например:



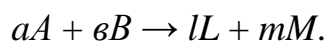
$$\frac{dC_L}{ldt} = \frac{dC_M}{mdt} = -\frac{dC_B}{bdt} = -\frac{dC_A}{adt}.$$

Таким образом, в уравнении скорости необходимо указывать конкретный реагент.

На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, катализаторы, внешние воздействия, например излучения. Скорость реакций зависит от природы реагирующих веществ. Некоторые реакции, например взрывы, протекают мгновенно, другие могут идти годами.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Чтобы произошла реакция, необходимо столкновение реагирующих частиц. При одной и той же температуре число столкновений растет с увеличением реагирующих частиц в единице объема, т. е. с возрастанием концентрации реагентов. Соответственно скорость реакции повышается с увеличением концентрации реагирующих веществ. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов выражается кинетическим уравнением. Для необратимой реакции



Кинетическое уравнение имеет вид

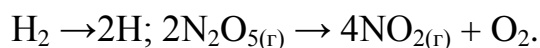
$$v = kC_A^a \cdot C_B^b,$$

где k – константа скорости реакции, n_A и n_B – коэффициенты, называемые порядками реакции по веществам A и B . Сумма порядков реакции по реагентам называется порядком реакции $n: n = n_A + n_B$. Порядок реакции определяется экспериментально и зависит от ее сложности.

Если концентрации реагентов равны 1 моль/л, то константа скорости реакции численно равна скорости реакции. В этом заключается физический смысл константы скорости. Константа скорости реакции не зависит от концентрации реагентов, но зависит от их природы и температуры.

В большинстве случаев реакции многостадийны. Для таких реакций порядки реакций по реагентам, как правило, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Наиболее часто встречаются реакции первого, второго, иногда – третьего порядков. Некоторые реакции имеют дробный, а в некоторых случаях и нулевой порядок.

Скорость реакции первого порядка характеризуется кинетическим уравнением $v = kC$. Такой порядок имеют, например, реакции диссоциации



Учитывая, что $v = dC/dt$, получим

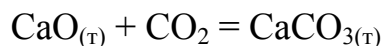
$$dC/dt = -kC \text{ или } dC/dt = -kdt.$$

Решение данного уравнения для начального условия $t = 0, C = C_0$ приводит к выражению $C = C_0 e^{-kt}$. Скорость реакции первого порядка уменьшается во времени по экспоненциальному закону: $v = kC_0 e^{-kt}$. Если прологарифмировать уравнение зависимости концентрации реагента от времени, то получим $\ln C = \ln C_0 - kt$, это уравнение прямой в координатах $\ln C = f(t)$. Тангенс угла наклона полученной прямой – константа скорости.

Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз. Поверхность раздела фаз и служит реакционным пространством. Поэтому на скорость такой реакции будет влиять площадь реакционной поверхности. Если суммарная площадь поверхности равна S , то общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением

$$v = kCS,$$

где C – концентрация реагента (газообразного или жидкого). Таким образом, роль твердого тела в кинетике отражается путем введения площади его поверхности, на которой идет реакция, в кинетическое уравнение. Например, кинетика гетерогенной реакции



описывается уравнением $v = kC_{(\text{CO}_2)}S$.

Иногда важно узнать удельную скорость реакции, отнесенную к единице площади реакционной поверхности. Удельная скорость для реакции первого ряда будет равна $v_S = v/s = kC$.

Скорость некоторых гетерогенных реакций не зависит от концентрации реагентов в растворе. Такие реакции имеют нулевой порядок. В этом случае $C = C_0 - kt, v = v_0 - kt$, т. е. концентрация и скорость реакции линейно уменьшаются во времени.

Однако большинство реакций имеют дробный порядок. В ходе реакции уменьшается концентрация реагента. Поэтому скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагента в зону химической реакции, т. е. $v = kC_s S$ или $v_s = kC_s$.

Наибольшее изменение концентрации реагента происходит в тонком слое около реакционной поверхности, называемом диффузионным слоем. Перенос вещества в этом случае осуществляется в основном за счет диффузии. Скорость диффузии в этом слое v_D в наиболее простом виде описывается уравнением

$$v_D = D(C_v - C_s)S/\delta,$$

где D – коэффициент диффузии, δ – толщина диффузионного слоя.

Коэффициент диффузии зависит от температуры, а также от природы реагентов и среды. Толщина диффузионного слоя уменьшается при перемешивании, соответственно перемешивание увеличивает скорость подвода реагентов. Если скорость диффузии меньше скорости реакции $v_D \ll v$, то процесс лимитируется диффузией (протекает в диффузионной области). Если скорость диффузии достаточно высока $v_D \gg v$, то процесс лимитируется собственно кинетической реакцией (протекает в кинетической области). Если скорости равны $v_D = v$, то говорят о стационарном состоянии реакции.

Кинетика гетерогенных реакций существенно осложняется, если в ходе реакции изменяется состояние поверхности, например, образуется первая фаза



Многие реакции являются обратимыми, т.е. протекают как в прямом, так и в обратном направлениях. Поэтому при расчете скорости процесса необходимо учитывать скорости прямых и обратных реакций. Например, для реакции $A + B \leftrightarrow AB$

$$v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} = k_{\rightarrow} C_A C_B - k_{\leftarrow} C_{AB},$$

где v_{\rightarrow} и v_{\leftarrow} – скорости прямой и обратной реакции,

k_{\rightarrow} и k_{\leftarrow} – константы скоростей прямой и обратной реакций.

По мере протекания реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции – растут. Через некоторое время наступит момент, когда скорости реакций станут равными:

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow} \quad v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} = 0.$$

Это уравнение является кинетическим уравнением химического равновесия. Преобразуем равенство скоростей в момент равновесия:

$$k_{\rightarrow} [A] [B] = k_{\leftarrow} [AB];$$

$$\frac{[AB]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}.$$

Это выражение соответствует константе равновесия

$$K_c = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{[AB]}{[A][B]}.$$

Таким образом, константа химического равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций. Такое определение константы равновесия справедливо и для гетерогенных реакций.

Влияние температуры на скорость химических реакций

Повышение температуры ускоряет большинство химических реакций. Согласно правилу Вант – Гоффа при повышении температуры на 10К скорость многих реакций увеличивается в 2–4 раза:

$$v_2 = v_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

где v_2 и v_1 – скорость реакции при температурах T_2 и T_1 , γ – температурный коэффициент Вант – Гоффа, значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической реакции. Для многих реакций γ лежит в пределах 2–4. Температурное правило Вант – Гоффа носит ориентационный характер, так как точность расчетов по нему невысока. В 1889 году известный ученый Аррениус на основании экспериментальных данных предложил уравнение, которое носит его имя:

$$k = k_0 \exp(-E_{ак} / RT),$$

где k – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; \exp – основание натурального логарифма e ; $E_{ак}$ – постоянная, называемая энергией активизации, определяемая природой реакции. Значения $E_{ак}$ для химических реакций лежит в пределах 40–400 кДж/моль.

Если при изменении температуры концентрация реагентов остается постоянной, то зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением

$$v = v_0 \exp(-E_{ак} / RT),$$

где $v_0 = v$ при $E_{ак} = 0$. При логарифмировании уравнения Аррениуса можно получить уравнения, которые позволяют рассчитать энергию активации графическим или аналитическим путем:

$$\ln k = \ln k_0 - E_{ак} / RT;$$

$$\ln v = \ln v_0 - E_{ак} / RT.$$

Для графического определения энергии активации необходимо построить график в координатах $\ln k = f(1/T)$ или $\ln v = f(1/T)$.

Располагая значениями константы скорости реакции при двух температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$) можно получить уравнение для вычисления энергии активации. Запишем сначала уравнение Аррениуса для температур T_2 и T_1 :

$$\lg k_2 = \lg k_0 - E_{ак} / 2,3RT_2;$$

$$\lg k_1 = \lg k_0 - E_{ак} / 2,3RT_1.$$

Вычитая второе уравнение из первого, получаем

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{ак}}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad \text{Отсюда} \quad E_{ак} = \frac{2,3R \lg \left(\frac{k_2}{k_1} \right) T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Аналогичное уравнение можно вывести и из скоростей реакции:

$$E_{ак} = \frac{2,3Rlg\left(\frac{v_2}{v_1}\right)T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Температурный коэффициент реакции Вант – Гоффа тоже можно использовать для расчета энергии активации. Для температурного интервала

$$T_2 - T_1 = 10, \gamma = \frac{k_2}{k_1},$$

следовательно,

$$lg\gamma = \frac{E_{ак}}{2,3R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Расчеты показывают, что γ , равное 2 – 4, соответствует $E_{ак} = 57 \div 114$ кДж/моль для $T_1 = 300$ К и $E_{ак} = 236 \div 472$ кДж/моль для $T_2 = 500$ К. Отсюда можно сделать вывод, что правило Вант – Гоффа соблюдается для ограниченного круга реакций, протекающих при температурах, близких к комнатным.

В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости реакции уменьшается с ростом энергии активации. Из уравнения Аррениуса тоже следует, что чем выше энергия активации, тем выше градиент скорости реакции по температуре. Что такое энергия активации и почему она влияет на скорость реакции? Ответ на этот вопрос дает теория активированного комплекса. В ходе химической реакции разрушаются одни и возникают другие молекулы и соединения, происходит изменение химических связей, т. е. перераспределение электронной плотности. Если бы старые химические связи в ходе реакции сразу полностью разрушались, то на это потребовалось бы большое количество энергии и реакция протекала бы крайне медленно. Как показали исследования, в ходе реакции система проходит через переходное состояние, через образование активированного комплекса. Например, ход реакции $AB + DC \rightarrow AD + BC$ можно представить схемой



В активированном комплексе старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены, новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования его невелико (порядка 10^{-13} с). При распаде комплекса образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества. Для образования переходного комплекса необходима энергия. Система в переходном состоянии имеет более высокую энергию, чем в исходном ($H_{нач}$) и конечном ($H_{кон}$) состояниях ([рис. 1](#)).

Активированный комплекс

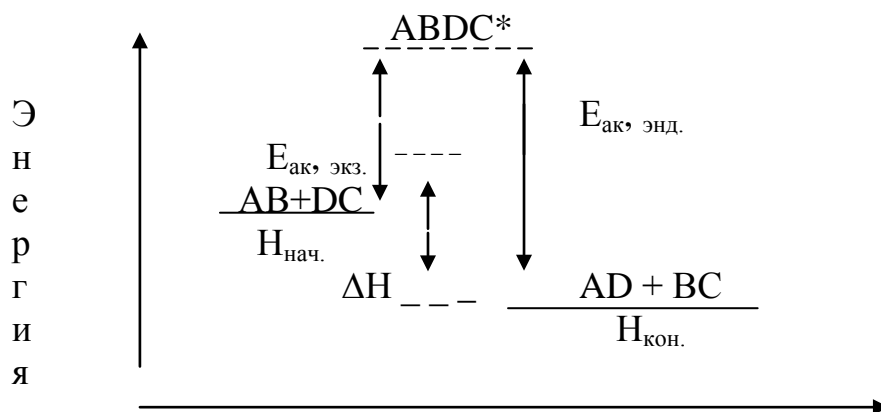
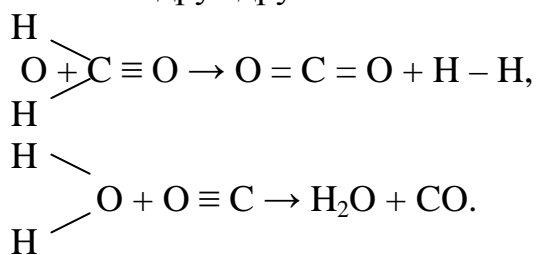


Рис. 1. Энергетическая диаграмма хода реакции с образованием активированного комплекса

Итак, энергия активации – это энергия, необходимая для перехода частиц в состояние активированного комплекса. Частицы, энергия которых равна или выше энергии активации, называются активными. С ростом температуры растет доля этих частиц и соответственно для активных молекул и скорость реакции. Из уравнения Аррениуса следует, что $k = k_0$ при $E_{ак} = 0$. Можно было бы предположить, что при $E_{ак} = 0$ каждое столкновение частиц приводит к химической реакции. Расчеты для газовых реакций показывают, что это не так и не каждое столкновение даже активных частиц приводит к реакции. Имеется еще одно условие протекания реакции – определенная ориентация молекул, благоприятствующая перераспределению электронной плотности. Например, при взаимодействии CO и H₂O возможна их различная ориентация относительно друг друга:



В первом случае ориентация молекул благоприятствует, а во втором – препятствует осуществлению реакции. Поэтому предэкспоненциальный множитель k_0 включает в себя фактор ориентации молекул (вероятностный фактор) $P_{ор}$: $k_0 = Z P_{ор}$, где Z – общее число столкновений. Вероятностный фактор уменьшается с ростом числа и сложности одновременно реагирующих частиц от доли единицы до 10^{-9} .

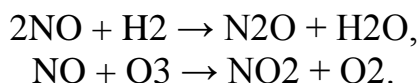
Таким образом, предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновений и ориентацию реагирующих частиц. Принципиально возможная реакция протекает при соблюдении двух условий: достаточной энергии и надлежащей ориентации частиц.

Механизм химических реакций

Знание кинетических уравнений и его констант очень полезно для понимания механизма химической реакции, т. е. последовательности протекания простейших (элементарных) стадий, образования короткоживущих промежуточных частиц (интермедиатов) реакции. Выявление механизма химических реакций является важнейшей, фундаментальной задачей химии.

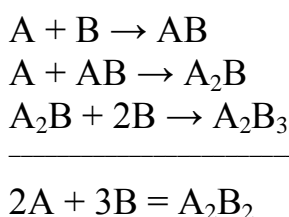
Все реакции можно подразделить на простые и сложные. Простые реакции протекают в одну стадию и называются одностадийными. Сложные реакции идут либо последовательно (многостадийные реакции), либо параллельно, либо последовательно-параллельно. В свою очередь, в каждой стадии реакции может участвовать одна молекула (мономолекулярные реакции), две молекулы (димолекулярные реакции) и три молекулы (тримолекулярные реакции). Число молекул реагента, принимающих участие в простейшей (элементарной) стадии, называется ее молекулярностью. Чаще всего встречаются моно- и димолекулярные реакции. Относительно редки тримолекулярные реакции, реакции с молекулярностью больше трех неизвестны.

Одностадийных реакций не так уж много. К ним, например, относятся реакции диссоциации $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$; взаимодействие йода и водорода $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$; взаимодействие монооксида азота с водородом и азотом

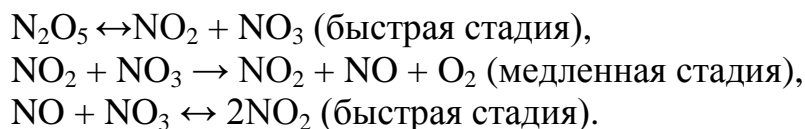


Для одностадийных реакций порядок реакции совпадает с молекулярностью, а кинетическое уравнение совпадает с законом действующих масс.

Большинство реакций являются многостадийными, т. е. сложными. Например, реакция $2\text{A} + 3\text{B} = \text{A}_2\text{B}_2$ может идти через стадии:

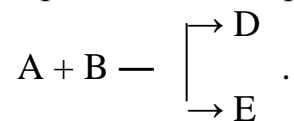


Если одна из этих стадий протекает значительно медленнее других, то эта стадия будет определять скорость всего процесса, и ее называют лимитирующей (скорость определяющей) стадией. Скорость всей реакции будет определяться скоростью лимитирующей стадии. Например, реакция разложения оксида азота (V) протекает через следующие стадии:

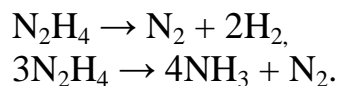


Первая стадия мономолекулярна, вторая и третья – димолекулярны. Лимитирующей является вторая стадия.

Некоторые реакции протекают по параллельным путям, например:



Так, реакция разложения гидразина может идти по двум параллельным путям

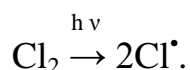


В этом случае рассчитывается скорость реакции по тому и другому пути и суммируется скорость уменьшения концентрации исходного реагента, в данном случае гидразина.

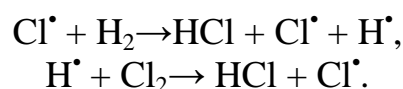
Если с одним и тем же реагентом одновременно взаимодействуют два или более вещества, то такие реакции называются сопряженными. В некоторых случаях сопряжение реакций может вызвать их ускорение. Например, реакция бромноватой кислоты и метамышьяковистой ускоряется при одновременном протекании реакции $HBrO_3 + HBr$ вследствие образования интермедиатов $HBrO$ и $HBrO_2$, окисляющих $HAso_2$. Многие биохимические реакции в организме протекают по механизму сопряженных химических реакций.

По особому механизму протекают цепные реакции. Они начинаются со стадии инициирования, т. е. образования активных частиц – свободных радикалов. Свободные радикалы представляют собой осколки молекул, имеющих неспаренные электроны, обозначаемые точкой, поставленной в правом верхнем углу химической формулы или символа, например ClO_2^\cdot , Cl^\cdot , O^\cdot , OH^\cdot . Образование свободных радикалов (инициирование) происходит в результате воздействия на систему светом, излучением высокой энергии, теплом и т. д. Свободные радикалы могут зарождаться в результате протекания экзотермических химических реакций.

Например, цепная реакция взаимодействия хлора и водорода может начинаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных атомов хлора



В следующей стадии цепной реакции происходит рост цепи, в результате взаимодействия радикалов с молекулами образуются продукты реакции и новые радикалы:



Таким образом, реакция протекает через цепь последовательных стадий, в которых зарождаются и реагируют свободные радикалы. Свободные радика-

лы весьма реакционно-активны, а энергия активации цепных реакций невелика (4–40 кДж/моль). Поэтому цепные реакции протекают быстрее обычных.

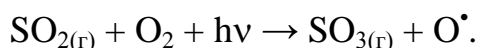
Третьей стадией цепной реакции является обрыв цепи – в результате взаимодействия радикалов на стенках сосудов или на инертных молекулах образуются нейтральные частицы



Цепные реакции встречаются довольно часто. По цепному механизму протекают многие реакции в атмосфере.

К цепным реакциям относится и горение топлива, т. е. реакции с кислородом, протекающие с выделением тепла и со световым излучением. В двигателях внутреннего сгорания цепной характер реакции может вызвать микровзрывы (детонацию), для их предупреждения в топливо вводят антидетонаторы, на которых происходит обрыв цепи.

Радикалы образуются в результате фотохимических реакций, т. е. процессов, протекающих под воздействием света. Под воздействием квантов света $h\nu$ (h – постоянная Планка, ν – частота излучения) молекулы становятся возбужденными, т. е. активными, и вступают в химическое взаимодействие. Кроме того, под воздействием световой энергии могут протекать реакции, которые при обычных условиях самопроизвольно не идут ($\Delta G > 0$). В качестве примера рассмотрим фотохимические процессы в нижних слоях атмосферы (в тропосфере). В тропосферу (на высоте ниже 10 км) проникает солнечное излучение с длинами волн выше 300 нм. Эти лучи взаимодействуют с компонентами тропосферы и прежде всего с антропогенными веществами: SO_2 , NO_2 , углеводородами и др. Диоксид серы окисляется до триоксида серы



Продукт реакции триоксид серы с парами воды образует мелкие капельки серной кислоты. В виде «кислотных» дождей это соединение выпадает на землю, вызывая многочисленные неприятные экологические последствия.

Диоксид азота разлагается под действием излучения с длиной волны ниже 393 нм ($\text{NO}_{2(\text{r})} + h\nu = \text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}^\bullet$). Образующийся атомарный кислород взаимодействует с молекулярным кислородом с образованием озона: $\text{O}_{2(\text{r})} + \text{O}_{(\text{r})}^\bullet \leftrightarrow \text{O}_{3(\text{r})}$.

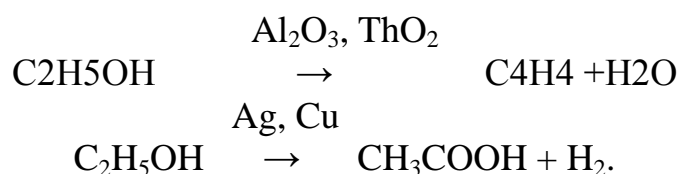
Атомарный кислород окисляет углеводороды до альдегидов. Кроме того, при взаимодействии органических соединений с атомарным кислородом, озоном и оксидами азота образуются свободные радикалы, которые участвуют в различных реакциях, например, пероксиацилнитратов.

Катализ

Наиболее мощным средством интенсификации химических реакций является применение катализаторов, т. е. веществ, которые ускоряют химические реакции, но не испытывают химических превращений в их результате. Явление изменения скорости реакции под воздействием катализаторов называется катализом.

Кроме способности ускорять реакции, многие катализаторы обладают селективностью (избирательностью). Под влиянием катализаторов реакции могут протекать избирательно, т. е. с увеличением выхода определенных продуктов.

Например, реакции разложения этанола



Каталитическая активность катализаторов вырастает при добавлении небольших количеств некоторых веществ, называемых промоторами, которые сами по себе обычно каталитически неактивны. Так, скорость окисления серы (IV) на катализаторе V_2O_5 возрастает в сотни раз при добавлении в систему сульфатов щелочных металлов.

В то же время имеются вещества, которые ухудшают каталитическую активность. Их называют каталитическими ядами. Каталитическими ядами платиновых катализаторов являются соединения серы, мышьяка, ртути.

Следует отметить, что катализаторы не влияют на термодинамику реакции, т. е. не изменяют энтальпию и энергию Гиббса реакции. Катализаторы лишь ускоряют наступление химического равновесия, в равной степени влияя на константу прямой и обратной реакций. Так как константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции, то, следовательно, константа равновесия не зависит от катализатора.

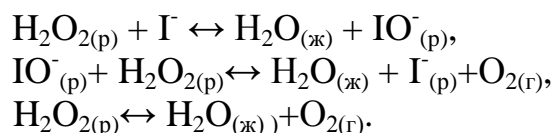
Катализаторы уменьшают полную энергию активации процесса, так как каталитический процесс идет по другому пути, через другое переходное состояние, с образованием других промежуточных частиц. Активированный комплекс с участием катализаторов имеет меньшую энергию, чем комплекс без катализатора, поэтому энергия активации каталитической реакции ниже, чем энергия некаталитической реакции.

Механизм катализа зависит от типа реакции. Различают гомогенный и гетерогенный катализ. Катализаторы, которые находятся в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты, называются гомогенными. Механизм гомогенного катализа можно объяснить на основе теории промежуточных соединений. Согласно теории катализатор образует с реагентами промежуточные соединения, причем разложение последнего является лимитирующей

стадий. Это приводит к уменьшению энергии активации реакции. Например, реакция разложения пероксида водорода



ускоряется йодид-ионами. Эту реакцию можно записать в виде схемы:



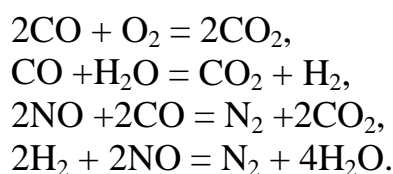
Как видно, иодид-ион в результате реакции не расходуется. Если в качестве катализатора используют ионы железа (II), то реакция протекает через четыре стадии с образованием промежуточных частиц: Fe^{3+} , OH^\cdot , HO^\cdot , HO_2 и O_2 . Суммарная энергия активации уменьшается с 70 до 42 кДж/моль, а скорость реакции возрастает почти на четыре порядка.

Если катализаторы и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела, то катализ называется гетерогенным. Гетерогенными обычно называются твёрдые катализаторы, на поверхности которых реагируют газообразные или жидкие вещества.

Суммарная скорость химического превращения на гетерогенном катализаторе зависит от площади его поверхности, поэтому обычно применяются катализаторы с развитой поверхностью или катализаторы, нанесенные на подложки с большой площадью поверхности.

Механизм каталитических гетерогенных реакций очень сложен и зависит от природы реакции. Единой теории гетерогенного катализа нет. В большинстве теорий предполагается, что реакция идет не на всей поверхности, а на активных центрах, т. е. на участках, на которых обеспечиваются оптимальные условия реакции. Число активных центров определяется составом поверхностного слоя, способом приготовления катализатора и обработки его поверхности. Обычно применяются тонкоизмельчённые порошки, простые структуры с высокоразвитой поверхностью, в том числе простые носители с нанесённым тонким слоем катализатора.

Подбор катализаторов для тех или иных реакций – дело очень сложное, так как необходимы активные, стабильные, а иногда селективные катализаторы. Кроме того, важную роль играет их стоимость. При подборе катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобилей необходимо было обеспечить селективное протекание реакции окисления CO и углеводородов и восстановления NO и N_2



Катализаторы не должны ускорять реакции окисления SO_2 в SO_3 и восстановления NO до NH_3 . Кроме того, катализаторы должны быть устойчивы к каталитическим ядам, например, к свинцу, входящему в состав антидетонационных добавок к бензину. Последнюю задачу пока не удалось решить, поэтому выпускаемые нейтрализаторы могут применяться лишь на автомобилях, работающих на бензине без добавок свинца. В качестве катализаторов нейтрализации используются комплексы, например, Al_2O_3 и CuO с платиной, палладием или родием.

К наиболее распространенным комплексным катализаторам относятся Pt , Pd , Rh , Fe , Ni , CuO , RuO_2 , V_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , ZnO , SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Ag_2O , алюмоокислоты. Они используются для получения аммиака, азотной и серной кислот, метанола, этилена и других продуктов химической промышленности. Катализ используется при очистке сточных вод. В дальнейшем применение катализаторов поможет также в создании экологически чистых малоотходных технологий.

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Влияние концентрации на скорость реакции

В четыре пробирки внести раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и воду в количествах, указанных в [табл. 2](#). Исходные концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 выбрать согласно указанным вариантам ([табл. 1](#)).

Таблица 1

Варианты	Исходные концентрации	
	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ SO ₄
1	0,1M	1N
2	0,05M	2N
3	0,1M	1N
4	0,05M	2N
5	0,2M	1N
6	0,2M	2N

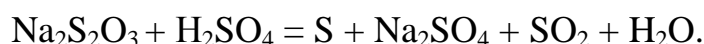
Концентрацию Na₂S₂O₃ в реакции рассчитайте по формуле

$$C'_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot a}{a + b + v},$$

где C_{Na₂S₂O₃} – исходная концентрация, моль/л;

a – объем раствора Na₂S₂O₃, мл; б – объем воды, мл; в – объем раствора H₂SO₄, мл.

Слейте приготовленные растворы Na₂S₂O₃ и H₂SO₄ (первый раствор прилейте ко второму) и замерьте время от начала реакции до появления суспензии серы в каждой пробирке. Происходит взаимодействие согласно уравнению



Результаты опытов внесите в [табл. 2](#).

Таблица 2

№ пробирки	Объем, мл			C' Na ₂ S ₂ O ₃ моль/л	Время до появления суспензии серы τ, с	Скорость реакции в условных единицах V _{усл} = 1/τ
	Na ₂ S ₂ O ₃ (а)	H ₂ O (б)	H ₂ SO ₄ (в)			
1	2	3	5			
2	3	2	5			
3	4	1	5			
4	5	0	5			

Постройте график зависимости условной скорости (ось ординат) от концентрации тиосульфата натрия в растворе (ось абсцисс).

Сделайте вывод.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции

В три пробирки налейте по 5 мл раствора тиосульфата натрия Na₂S₂O₃, в другие три – по 5 мл раствора H₂SO₄ (концентрацию Na₂S₂O₃ и H₂SO₄ выберите согласно номеру варианта в опыте 1).

Содержимое одной пробирки с Na₂S₂O₃ влейте в пробирку с H₂SO₄ и замерьте время до появления суспензии серы.

Вторую пару пробирок (с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и раствором H_2SO_4) поместите в стакан с водой и нагрейте на 10°C выше исходной (комнатной) температуры. Слейте содержимое пробирок и отмерьте время до появления серы.

Таблица 3

№ пробирки	Температура, $^\circ\text{C}$	Время до появления суспензии серы, с	Скорость реакции, $V_{\text{усл}} = 1/\tau$	Температурный коэффициент γ
1				
2				
3				

Третью пару пробирок поместите в стакан с водой и нагрейте на 20°C выше комнатной температуры. Слейте содержимое и вновь отмерьте время до появления суспензии серы.

Результаты опытов запишите в [табл. 3](#) и рассчитайте температурный коэффициент, исходя из правила Вант – Гоффа.

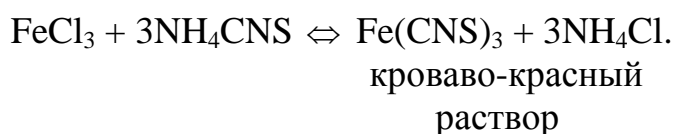
Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции

В три пробирки налейте по 2–3 мл 30 %-го раствора пероксида водорода H_2O_2 . В одну пробирку внесите микрошпатель порошка диоксида марганца MnO_2 , в другую – столько же диоксида свинца PbO_2 . О скорости разложения H_2O_2 судите по интенсивности выделения кислорода (проба с тлеющей лучиной). Напишите уравнение реакции разложения H_2O_2 .

Укажите, какой это катализ – гомогенный или гетерогенный.

Опыт 4. Смещение химического равновесия обратимой реакции

В пробирку, на три четверти заполненную водой, добавьте по 4–5 капель растворов хлорида железа FeCl_3 и роданида аммония NH_4CNS .



Окрашенный раствор разлейте в четыре пробирки. В первую добавьте 4–5 капель раствора FeCl_3 , во вторую 3–5 капель NH_4CNS , в третью микрошпатель кристаллического хлорида аммония NH_4Cl , четвертую пробирку оставьте для сравнения.

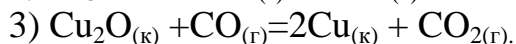
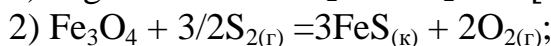
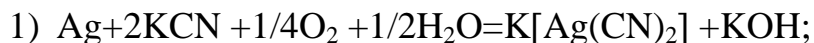
Отметьте, как изменится цвет растворов в пробирках, и укажите направление смещения химического равновесия. Напишите выражение для константы равновесия (K_c) данной обратимой реакции.

Сделайте вывод.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Дайте определение скорости химических реакций. В каких единицах она измеряется?

2. Составьте кинетические уравнения процессов:

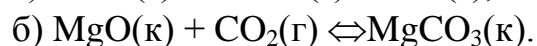


3. Почему при сравнении реакционной способности вещества учитывается константа скорости, а не скорость реакции?

4. Какие ограничения имеет правило Вант – Гоффа?

5. Что характеризует константа равновесия? Какой вывод можно сделать, если для некоторой реакции K намного меньше 1?

Составьте выражение константы равновесия для процессов:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ С ЗАДАННЫМ СОСТАВОМ

Цель работы: ознакомиться со способами выражения концентрации растворов и освоить практические приемы приготовления растворов заданной концентрации.

Краткие теоретические сведения

Общие свойства растворов

По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими (морская вода), газообразными (воздух) или твердыми (многие сплавы металлов).

Различают истинные, коллоидные растворы и взвеси.

Истинные растворы – размер частиц $\sim 10^{-7}$ - 10^{-8} см, т. е. атомы или молекулы. Коллоидные растворы – размер частиц $\sim 10^{-5}$ - 10^{-7} см, т. е. растворы органических веществ.

Взвеси – размер частиц $> 10^{-5}$ см.

Растворы – однородная многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия. Обычно растворителем является тот компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. При одинаковых агрегатных состояниях компонентов растворителем считают вещество, содержание которого в растворе наибольшее.

Растворы бывают:

газообразные

газ – газ

жидкие

газ – жидкость

твердое в-во – жидкость

жидкость – жидкость

твердые

газ – твердое вещество

твердое в-во – твердое в-во

Физическая и химическая теория растворов

Растворы образуются за счет взаимодействия частиц растворенного вещества с частицами растворителя и занимают промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями.

Существовало две точки зрения на природу растворов: *физическая и химическая*.

Физическая теория растворов. Растворы рассматриваются как смеси, возникающие в результате распределения растворяемого вещества в среде растворителя. Свойства растворов зависят только от числа молекул растворимого вещества в данном объеме раствора. Физическая теория не объясняла

тепловые эффекты при растворении, образование кристаллогидратов и уменьшение объема при растворении (Вант – Гофф, Аррениус, Рауль).

Химическая теория растворов. Растворенное вещество и растворитель взаимодействуют между собой с образованием нестойких комплексов – сольватов (или для водных растворов – гидратов). Процесс образования таких комплексов называется сольватацией (гидратацией). Во многих случаях такие соединения непрочны и легко разлагаются при нагревании. При этом выкристаллизовываются не чистые соли, а их соединения с водой – *кристаллогидраты* ($\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В настоящее время известно, что эти комплексы образуются за счет донорно-акцепторного, диполь-дипольного взаимодействия, водородных связей и т. д. В результате этого взаимодействия выделяется тепло.

Таким образом, процесс растворения – это сложный физико-химический процесс, при котором растворы образуются за счет взаимодействия частиц растворенного вещества и растворителя (Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков, Н. С. Курнаков).

Энергетической характеристикой растворения является *теплота образования раствора*, рассматриваемая как алгебраическая сумма тепловых эффектов всех эндо- и экзотермических стадий процесса. Наиболее значительными среди них являются:

- *эндотермическое* разрушение кристаллической решётки, разрывы химических связей в молекулах;
- *экзотермическое* образование продуктов взаимодействия растворённого вещества с растворителем (сольваты) и др.

Знак энтальпии образования раствора зависит от того, какой эффект больше:

$\Delta H_{\text{раствора}} > 0$, если $\Delta H_{\text{разруш}}$ преобладает над $\Delta H_{\text{сольв}}$

$\Delta H_{\text{раствора}} < 0$, если $\Delta H_{\text{сольв}}$ преобладает над $\Delta H_{\text{разруш}}$.

Растворимость – это концентрация насыщенного раствора. По растворимости в воде все вещества делятся на три группы:

- а) хорошо растворимые – в 100 г воды растворяется более 10 г вещества (сахар, медный купорос, поваренная соль, спирт и т. д.);
- б) малорастворимые – растворяется менее 1 г вещества (гипс, сульфат железа, азот и т. д.);
- в) практически нерастворимые – в раствор переходит менее 0,01 г вещества (стекло, серебро, золото и т. д.).

Растворимость вещества зависит от:

- природы растворенного вещества и растворителя;
- температуры;
- давления;
- площади соприкосновения твердого вещества с жидкостью.

Предельная растворимость многих веществ в воде (или в других растворителях) представляет собой постоянную величину, соответствующую концен-

трации насыщенного раствора при данной температуре. Она является качественной характеристикой растворимости и приводится в справочниках в граммах на 100 г растворителя (при определённых условиях).

Растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления.

Природа растворяемого вещества. Кристаллические вещества подразделяются на:

- **Р** – хорошо растворимые (более 1,0 г на 100 г воды);
- **М** – малорастворимые (0,1–1,0 г на 100 г воды);
- **Н** – нерастворимые (менее 0,1 г на 100 г воды).

(Смотри таблицу растворимости.)

Природа растворителя. Подобное растворяется в подобном. При образовании раствора связи между частицами каждого из компонентов заменяются связями между частицами разных компонентов. Чтобы новые связи могли образоваться, компоненты раствора должны иметь однотипные связи, т. е. быть одной природы. Поэтому ионные вещества растворяются в полярных растворителях и плохо в неполярных, а молекулярные вещества наоборот.

Влияние температуры. Если растворение вещества является экзотермическим процессом, то с повышением температуры его растворимость уменьшается (например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде) и наоборот. Для большинства солей характерно увеличение растворимости при нагревании. Практически все газы растворяются с выделением тепла. Растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается, а с понижением увеличивается. Растворимость газов в жидкостях пропорциональна их парциальным давлениям – закон Генри.

Влияние давления. С повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается, а с понижением уменьшается.

По количеству растворенного вещества в растворителе растворы бывают ненасыщенные, насыщенные и перенасыщенные.

Ненасыщенный раствор – раствор, содержащий меньше вещества, чем в насыщенном.

Насыщенным называется раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворённого вещества.

Если молекулярные или ионные частицы, распределённые в жидком растворе, присутствуют в нём в таком количестве, что при данных условиях не происходит дальнейшего растворения вещества, раствор называется насыщенным.

Пересыщенный раствор – раствор, содержащий больше вещества, чем в насыщенном.

Пересыщенные растворы очень неустойчивы. Помешивание, встряхивание, добавление крупинок соли может вызвать кристаллизацию избытка соли и переход в насыщенное устойчивое состояние.

Способы выражения состава растворов

Состав раствора количественно принято выражать через безразмерные относительные величины – доли (массовую, объемную молярную) и размерные величины – концентрации. Концентрация показывает отношение массы или количества растворенного вещества в единице объема раствора.

Массовая доля (ω) – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega = \frac{m_x}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%,$$

где m_x – масса растворенного вещества, $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора.

Молярная концентрация (M) определяется числом молей вещества в 1 л раствора:

$$C = \frac{m_x}{M_x \cdot V}, \text{ моль/л,}$$

где m_x – масса растворенного вещества, г; M_x – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

Обычно молярность обозначается M после численного значения молярности. Так, $2M \text{ H}_2\text{SO}_4$ означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 моля серной кислоты, т. е. $C = 2$ моль/л.

В практике чаще используются растворы, следующей молярности:

1 M – молярный; 0,1M – децимолярный; 0,01M – сантимольный; 0,001M – миллимолярный.

Для определения молярной концентрации эквивалентов необходимо ввести ряд понятий.

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X , которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления-восстановления – одному электрону. Под условной частицей понимают молекулу, ион, электрон.

Величина эквивалента изменяется в зависимости от стехиометрии реакции. Поэтому введено понятие «фактор эквивалентности» ($f_{\text{эKB}(X)}$).

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления-восстановления.

Например, в реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$

факторы эквивалентности будут равны: $f_{\text{эKB}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 1$, $f_{\text{эKB}(\text{HCl})} = 1$,

в полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$f_{\text{эKB}(\text{KMnO}_4)} = \frac{1}{5}.$$

Молярной массой эквивалента вещества X называется масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X

$$M(f_{\text{экв}X} \cdot M(X)) = f_{\text{экв}(X)} \cdot M(X)$$

Например, в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

$$f_{\text{экв}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 1/3; M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}; M_{(1/3\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ г/моль}.$$

Молярная концентрация эквивалентов $C_{(f_{\text{экв}(X)} \cdot X)}$ – это отношение количества вещества эквивалентов к объему раствора:

$$n \cdot C_{(f_{\text{экв}(X)} \cdot X)} = \frac{n(f_{\text{экв}(X)} \cdot X)}{V},$$

где $n \cdot C_{(f_{\text{экв}(X)} \cdot X)}$ – количество вещества эквивалентов X , которое выражается через массу вещества (m) и молярную массу эквивалентов:

$$n(f_{\text{экв}(X)} \cdot X) = \frac{m(X)}{M(f_{\text{экв}(X)} \cdot X)}$$

В практике чаще используются растворы, в которых после численного значения молярной концентрации эквивалентов ставится буква n или N . Так, $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ означает раствор, в каждом литре которого содержится 2 молярной массы эквивалента серной кислоты, т. е. $C_{(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2 \text{ моль/л}$.

Моляльность раствора – число молей вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m_1}{M \cdot m_2}, \text{ моль/кг},$$

где m_2 – масса растворителя; m_1 – масса растворенного вещества.

Молярная доля растворенного вещества безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$X_B = \frac{n_B}{N + n_B},$$

где n_B – число молей растворенного вещества; N – число молей растворителя.

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток, содержат ковалентные неполярные или малополярные связи, которые не распадаются на ионы.

Электрический ток не проводят газы, твердые вещества (неметаллы), органические соединения (сахароза, бензин, спирт).

I закон Рауля: *Понижение давления пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества.*

Суть явления с физической точки зрения – уменьшение поверхности испарения, с химической точки зрения – уменьшение количества молекул растворителя за счет сольватации:

$$\Delta p = P \frac{n}{n + N} .$$

II закон Рауля: *Повышение T кипения и понижение T замерзания раствора прямопропорционально молярной концентрации растворенного вещества:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m, E - \text{эбулиоскопическая константа,}$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = E \cdot C_m, K - \text{криоскопическая константа,}$$

E и K – характеристики растворителя.

Осмоз – переход растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор с целью выравнивания концентраций.

Осмотическое давление – давление, которое нужно приложить, чтобы прекратить осмос.

Закон Вант – Гоффа: *осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество на стенки сосуда, если бы оно находилось в объеме раствора в газообразном состоянии:*

$$P_{\text{осм}} = CRT, \text{ где } C - \text{молярная концентрация.}$$

Пользуясь этими законами, можно определять молекулярные массы веществ, но надо помнить, что растворы должны быть разбавленными.

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Приготовление раствора соли с заданной концентрацией
Варианты:

- 1) 100 мл р-ра $C_m = 0,6 \text{ KNO}_3$;
- 2) 200 мл р-ра $C_n = 0,25 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 3) 250 мл р-ра $C_m = 0,5 \text{ NaCl}$;
- 4) 250 мл р-ра $C_m = 0,5 \text{ NH}_4\text{Cl}$;
- 5) 200 мл р-ра $C_n = 0,25 \text{ K}_2\text{SO}_4$;
- 6) 250 мл р-ра $C_m = 0,5 \text{ KCl}$.

Рассчитайте количество граммов сухой соли $m(x)$, необходимое для приготовления заданного раствора:

$$m_1 = C_m \cdot M \cdot V_1(\text{р-ра}) - \text{для молярной концентрации;}$$

$$m_1 = C_n \cdot M_{\text{Э}} \cdot V_1(\text{р-ра}) - \text{для молярной концентрации эквивалентов;}$$

$$V_1 - \text{заданный объем, л.}$$

Результаты расчетов проверьте у преподавателя.

Отвесьте на технохимических весах марки ВЛТЭ-150 рассчитанное количество вещества.

В мерную колбу, соответствующую заданному в опыте 1 объему, вставьте воронку с укороченным концом, перенесите аккуратно в нее навеску соли. Небольшим количеством дистиллированной воды обмойте воронку и смойте всю соль в колбу. Постепенно добавляя воду и перемешивая жидкость легким круговым движением колбы, добейтесь полного растворения вещества. После растворения всей соли добавьте воду в колбу до метки. Последние порции следует добавлять по каплям из пипетки. Плотно закройте колбу пробкой и перемешайте раствор, несколько раз поворачивая колбу вверх дном. Раствор в мерной колбе оставьте для следующего опыта.

Опыт 2. Приготовление раствора соли заданной концентрации из более концентрированного раствора

Приготовьте раствор с массовой долей вещества $\omega = 0,02$ (или 2 %).

Варианты:

- 1) 180 мл KNO_3 ;
- 2) 200 мл $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 3) 140 мл NaCl ;
- 4) 130 мл NH_4Cl ;
- 5) 160 мл K_2SO_4 ;
- 6) 150 мл KCl .

Сначала выпишите из [табл. 4](#) величину плотности ρ приготавливаемого раствора в опыте 2 по его массовой доле.

Таблица 4

Плотность водных растворов, г/см³

Массовая доля, %	При 20 °С					
	KNO_3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	NaCl	NH_4Cl	K_2SO_4	KCl
2	1,001	1,012	1,012	1,004	1,015	1,011
4	1,028	1,026	1,029	1,015	1,031	1,024

Рассчитайте объем раствора (мл), полученного в опыте 1, который необходимо взять для приготовления раствора в опыте 2, и разбавьте затем водой до заданного объема в опыте 2. Для этого вычислите массу соли (г), содержащейся в данном объеме опыта 2 (m_2):

$$m_2 = 0,02 \cdot \rho \cdot V_2,$$

где V_2 – заданный объем (мл) в опыте 2.

Результаты расчета проверьте у преподавателя.

Рассчитайте, какой объем раствора из опыта 1 содержит данное количество соли (V_3): $V_3 = \frac{m_2}{m_1} \cdot V_1$.

Результаты расчета в мл проверьте у преподавателя.

Отмерьте цилиндром рассчитанный объем V_3 и долейте дистиллированной водой до заданного объема V_2 . Тщательно перемешайте раствор и определите плотность полученного раствора. Для этого в цилиндр с раствором, заполненным приблизительно на три четверти его высоты, погрузите ареометр (измерения производятся на столе у преподавателя). Во время наблюдения ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Показания шкалы ареометра на уровне поверхности раствора отвечают его плотности. Измерения повторите.

Определите ошибку эксперимента

$$\Delta = \rho_{\text{т}} - \rho_{\text{оп}}$$
$$\sigma = \frac{2\Delta}{\rho(4\%) - \rho(2\%)}$$

Относительная ошибка

$$A, \% = \frac{\sigma}{2} \cdot 100 \%$$

Сделайте общий вывод по работе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы: исследовать зависимость характера диссоциации и ионно-молекулярных равновесий в растворах электролитов от различных факторов.

Краткие теоретические сведения

Свойства разбавленных растворов электролитов

Электролитическая диссоциация электролитов
Классификация электролитов

Электролиты – вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. В отличие от металлов носителями заряда в водных растворах электролитов являются ионы. В связи с этим металлы называют проводниками I рода, электролиты – проводниками II рода.

Для объяснения поведения электролитов шведским ученым С. Аррениусом была предложена *теория электролитической диссоциации*. Сущность ее можно свести к трем основным положениям:

- электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы – заряженные частицы;
- под действием электрического тока ионы двигаются: положительно заряженные – к катоду (K^-), они называются – катионами, отрицательно заряженные – к аноду (A^+), и называются – анионами;
- процесс диссоциации – обратимый. Поэтому в уравнениях реакций ставится знак обратимости, а не равенства, например,

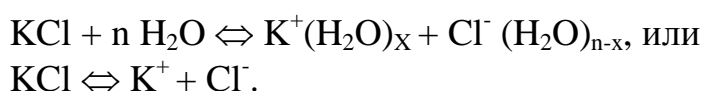


Молекулы электролита неполностью распадаются на ионы.

По современным представлениям (на основании трудов И. А. Каблукова, В.А. Кистякова и др.) в зависимости от структуры твердого вещества его диссоциация протекает по-разному.

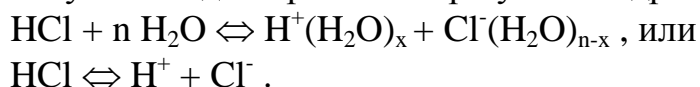
Диссоциация солей с ионной связью.

При взаимодействии хлорида калия с водой происходит разрушение кристаллической решетки соли под действием молекул воды и гидратация ионов:



Диссоциация полярных молекул.

При взаимодействии хлористого водорода с водой происходит поляризация связи HCl под действием молекул воды. В результате этого происходит “ионизация” – превращение ковалентной связи в ионную и распад молекулы HCl на ионы H^+ и Cl^- . Далее происходит гидратация, т. е. взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами воды. При этом образуются гидратированные ионы.



Процесс диссоциации обратим, и поэтому для характеристики состояния растворенного вещества в растворе вводится понятие *степень диссоциации*. Это отношение числа продиссоциированных молекул к общему числу молекул, перешедших в раствор.

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число молекул в растворе}}.$$

Степень диссоциации зависит от:

- природы растворителя;
- полярности связи, по которым происходит диссоциация;
- температуры;
- концентрации.

По степени диссоциации электролиты делятся на:

- сильные электролиты ($\alpha > 30\%$);
- средней силы электролиты ($\alpha < 30\%$);
- слабые электролиты ($\alpha < 3\%$).

Сильные электролиты – вещества, которые при растворении в воде практически полностью распадаются на ионы. Как правило, к сильным электролитам относятся вещества с ионными или сильно полярными связями: все хорошо растворимые соли, сильные кислоты (HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃) и сильные основания (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, Ca(OH)₂).

В растворе сильного электролита растворённое вещество находится в основном в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют.

В растворах сильных электролитов истинная концентрация (c) заменяется на *эффективную (кажущуюся) концентрацию или активность* (a), а истинная степень диссоциации α заменяется на *кажущуюся степень диссоциации* или *коэффициент активности* f

$$a = fc.$$

Активность введена для того, чтобы учесть электростатическое взаимодействие между ионами, которое усиливается с увеличением концентрации растворов. Чем слабее межйонное взаимодействие в растворе, тем ближе значение коэффициента активности f к единице. В сильно разбавленных растворах $f = 1$, $a = c$.

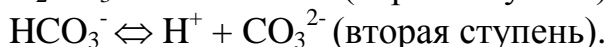
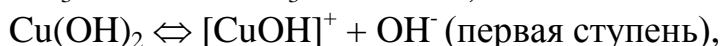
Слабые электролиты – вещества, частично диссоциирующие на ионы. Растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат недиссоциирован-

ные молекулы. Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

К слабым электролитам относятся:

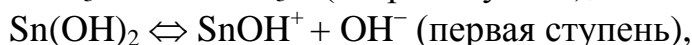
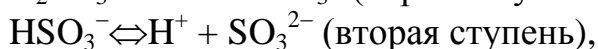
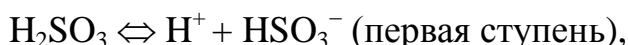
- почти все органические кислоты (CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и др.);
- некоторые неорганические кислоты (H_2CO_3 , H_2S и др.);
- почти все малорастворимые в воде соли, основания и гидроксид аммония ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; NH_4OH);
- вода.

Слабые электролиты плохо (или почти не проводят) электрический ток



В растворах слабых электролитов диссоциация является обратимым процессом, в связи с этим в уравнениях диссоциации следует ставить \rightleftharpoons (в уравнениях диссоциации сильных электролитов можно ставить \rightarrow).

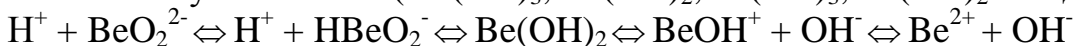
Ступенчатая диссоциация характерна для слабых кислот и оснований:



Соли диссоциируют полностью:



Амфотерные электролиты диссоциируют в водном растворе по типу кислоты и по типу основания ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и т. д.)



Они способны реагировать и с кислотами, и с основаниями. Так как процесс диссоциации обратимый, то в системе наступает равновесие:



$$K_p = K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

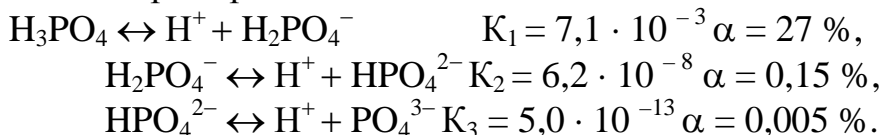
K_d называется *константой диссоциации*, которая характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее электролит. Константа диссоциации зависит от природы электролита и температуры и не зависит от концентрации. При разбавлении раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.

Связь между степенью диссоциации и константой выражается законом разбавления Оствальда

$$\alpha = \sqrt{K_d / C_o},$$

C_o – начальная молярная концентрация слабого электролита.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, и каждая из стадий характеризуется своей константой диссоциации. Например:



Как видно, константа диссоциации по первой ступени больше последующих констант $K_1 > K_2 > K_3$. Константа диссоциации суммарного процесса равна произведению констант диссоциации по всем ступеням

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

Степень диссоциации зависит от концентрации раствора слабого электролита. При разбавлении водой степень диссоциации всегда увеличивается, так как увеличивается число молекул растворителя (H_2O) на одну молекулу растворенного вещества. По принципу Ле Шателье равновесие электролитической диссоциации в этом случае должно сместиться в направлении образования продуктов, т. е. гидратированных ионов.

Степень электролитической диссоциации зависит от температуры раствора. Обычно при увеличении температуры степень диссоциации растет, так как активизируются связи в молекулах, они становятся более подвижными и легче ионизируются.

Закон разбавления Оствальда (1888) приводит к соотношению между степенью диссоциации α , концентрацией C и константой диссоциации K_d

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Диссоциация воды. Водородный показатель

Чистая вода почти не проводит электрический ток. Является очень слабым электролитом. Равновесие в воде $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ характеризуется константой диссоциации

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

или

$$K_d [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

при 22 °С K_d равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Концентрация воды, т. е. число молей в 1 л воды, $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$ молей. $K_d [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \times 55,56 = 10^{-14}$: $10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

Произведение равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- называется *ионным произведением воды*, обозначается K_w .

Это соотношение справедливо не только для чистой воды, но и для любых водных растворов.

После логарифмирования этого соотношения получаем

$$\lg [H^+] + \lg [OH^-] = -14; -\lg [H^+] - \lg [OH^-] = 14;$$

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

$$-\lg [OH^-] = \text{pOH}; \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Величина $\lg [H^+]$ называется водородным показателем pH, а величина $-\lg [OH^-]$ – гидроксильным показателем, pOH.

В чистой воде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, pH = 7, pOH = 7.

В кислых растворах $[H^+] > [OH^-]$, pH < 7, pOH > 7.

В щелочных растворах $[H^+] < [OH^-]$, pH > 7, pOH < 7.

Индикаторы – органические соединения (слабые кислоты или основания), изменяющие свою окраску при изменении кислотности среды.

Индикатор pH < 7, pH = 7, pH > 7.

Лакмус красный, фиолетовый, синий.

Фенолфталеин бесцветный, бесцветный, желтый.

Для более точного определения значения pH растворов используют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый "универсальный индикатор Кольтгоффа"). Полоску индикаторной бумаги обмакивают в исследуемый раствор, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой для pH.

Ионно-обменные реакции. Гидролиз

Реакции ионного обмена – это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

Правила составления ионно-молекулярных уравнений реакций

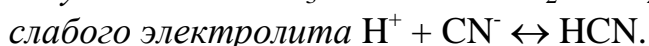
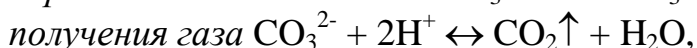
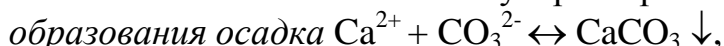
1. Нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды, некоторые кислоты, основания и соли) не диссоциируют.

2. В реакциях используют растворы веществ, поэтому даже малорастворимые вещества находятся в растворах в виде ионов.

3. Если малорастворимое вещество образуется в результате реакции, то при записи ионно-молекулярного уравнения его считают нерастворимым.

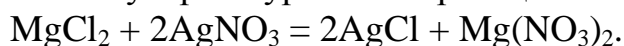
4. Сумма зарядов ионов в левой и в правой части уравнения должна быть одинаковой.

Равновесие ионно-молекулярной реакции смещается в сторону



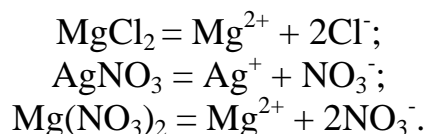
Порядок составления ионно-молекулярных уравнений реакции

1. Записывают молекулярное уравнение реакции как

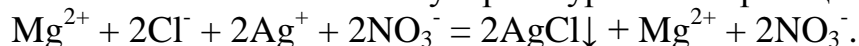


2. Определяют растворимость каждого из веществ с помощью таблицы растворимости.

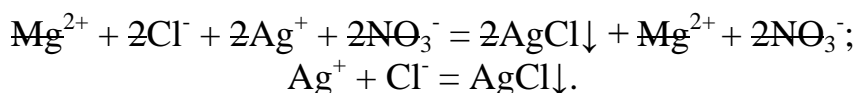
3. Записывают уравнения диссоциации растворимых в воде исходных веществ и продуктов реакции



4. Записывают полное ионно-молекулярное уравнение реакции

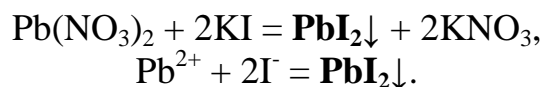


5. Составляют сокращенное ионно-молекулярное уравнение, сокращая одинаковые ионы с обеих сторон

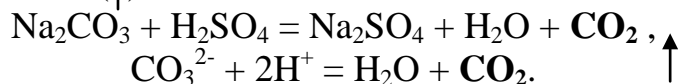


Условия необратимости реакций ионного обмена

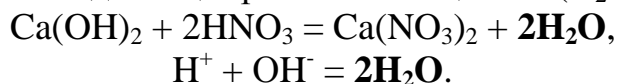
1. Образуется осадок (\downarrow) (см. табл. растворимости)



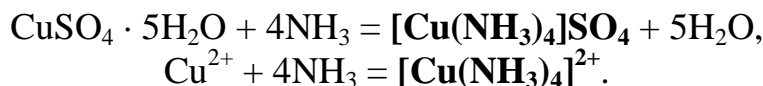
2. Выделяется газ (\uparrow)



3. Образуется малодиссоциированное вещество (H_2O)



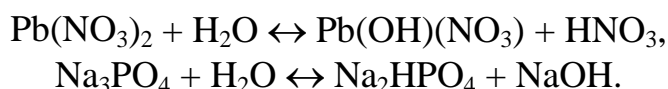
4. Образуются комплексные соединения (малодиссоциированные комплексные ионы)



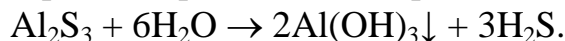
В тех случаях, когда нет ионов, которые могут связываться между собой с образованием осадка, газа, малодиссоциированных соединений или комплексных ионов реакции обмена обратимы.

Гидролиз – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворённым в ней веществом с образованием слабого электролита.

В общем случае обменное взаимодействие растворённого вещества с растворителем носит название – сольволиз. В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением pH раствора. Большая часть реакций гидролиза обратимы



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо



Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или ионов.

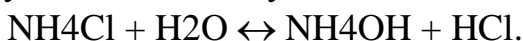
Способность солей подвергаться гидролизу зависит от:

- свойств ионов, образующих соль;
- внешних факторов.

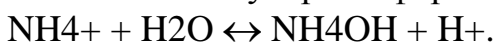
Отсутствие гидролиза в растворах

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, LiBr, K₂SO₄, NaClO₄, BaCl, Ca(NO₃)₂ и др.), гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды (pH = 7). Практически не гидролизуются также и труднорастворимые соли (CaCO₃, Mg₃(PO₄)₂ и др.) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

Гидролиз по катиону. Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону

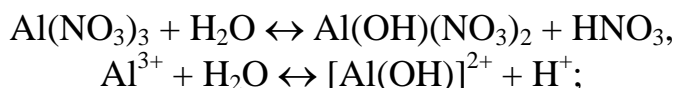


В ионно-молекулярной форме

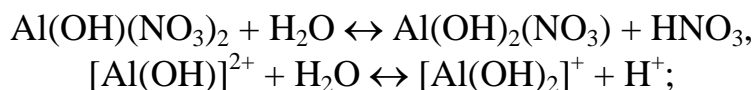


Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей.

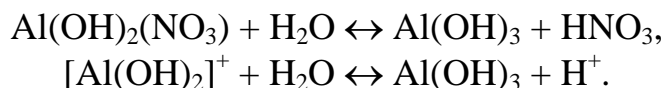
Первая ступень:



вторая ступень:



третья ступень:

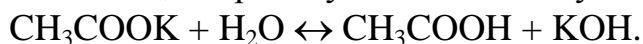


Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй ступени и совсем слабо – по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры.

(В этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени.)

При гидролизе по катиону реакция раствора кислая pH < 7.

Гидролиз по аниону. Соли, образованные сильным основанием и слабой (ассоциированной) кислотой, гидролизуются по аниону

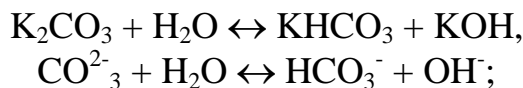


В ионно-молекулярной –

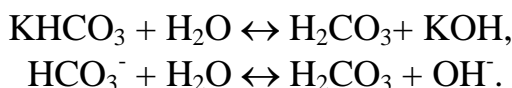


Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей).

Первая ступень:

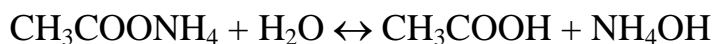


вторая ступень:

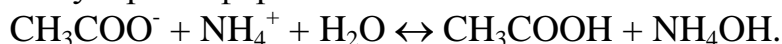


Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая – слабо, о чём свидетельствует рН раствора карбоната и гидрокарбоната калия. (Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли.) Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH^- , то водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Гидролиз по катиону и аниону. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону и по аниону

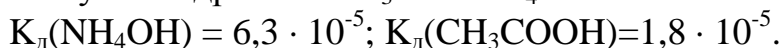


или в ионно-молекулярной форме



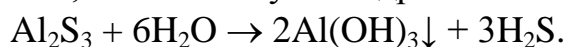
Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, т. е. от их констант диссоциации (K_d). Если $K_d(\text{основания}) > K_d(\text{кислоты})$, то $\text{pH} > 7$; если $K_d(\text{основания}) < K_d(\text{кислоты})$, то $\text{pH} < 7$.

В случае гидролиза $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:

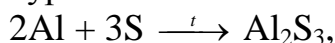


Поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной, почти нейтральной ($\text{pH} = 7-8$).

Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо



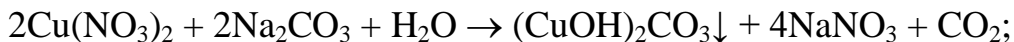
Поэтому сульфид алюминия не может существовать в виде водных растворов, может быть получен только "сухим способом", например, из элементов при высокой температуре



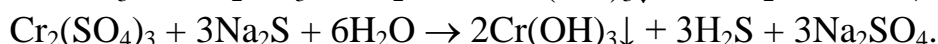
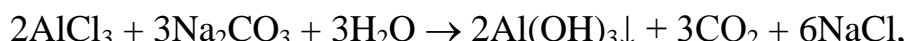
и должен храниться в герметичных сосудах, исключающих попадание влаги.

Реакции обмена, сопровождаемые гидролизом. К числу таких реакций относятся:

- взаимодействия солей двухвалентных катионов (кроме Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) с водными растворами карбонатов натрия или калия, сопровождающиеся образованием малорастворимых осадков основных карбонатов



- взаимодействия солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов (*при взаимодействии водных растворов солей трёхвалентного железа с сульфидами щелочных металлов протекает окислительно-восстановительная реакция $2\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$*):



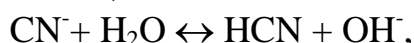
Количественные характеристики реакции гидролиза

Степень гидролиза ($h_{\text{гидр}}$) – отношение числа гидролизированных молекул к общему числу растворённых молекул (выражается в процентах)

$$h_{\text{гидр}} = \frac{[\text{C}]_{\text{гидр}}}{[\text{C}]_{\text{раств}}} \cdot 100 \%$$

Степень гидролиза зависит от химической природы образующейся при гидролизе кислоты (основания) и будет тем больше, чем слабее кислота (основание).

Гидролиз – обратимый, равновесный процесс, следовательно, для гидролиза, например цианида калия, можно записать



$$K_c = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

Помножим числитель и знаменатель на концентрацию протонов и введем K_w , получим

$$K_h = \frac{K_w}{K_d}$$

Чем слабее кислота (чем меньше K_d), тем сильнее идет гидролиз.

Запишем выражение степени гидролиза как отношение прогидролизовавшихся ионов к общему числу ионов $h = \frac{C_h}{C}$,

тогда

$$K_h = \frac{hC \cdot hC}{C(1-h)} = \frac{h^2 C}{1-h}$$

Очень похоже на закон разбавления Оствальда.

Пример 1. Определить $h_{\text{гидр}}$ 0,1М HCN и pH раствора, если $K_{\text{д}}(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

Решение: $K_h = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,39 \cdot 10^{-5}$. Если $C = 0,1$ моль/л KCN, то $(1-h) \approx 1$, и

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{139 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,012.$$

Определим pH. $[\text{OH}^-] = C_h = 0.0012$, т. е. $\text{pOH} \approx 3$, $\text{pH} \approx 11$,

Таким образом, даже для такой слабой кислоты степень гидролиза соли невелика – 1,2%, но pH сдвигается вполне ощутимо – на 4.

Пример 2. Рассчитать $K_{\text{гидр}}$ по I и II ступеням многозарядного иона соли Na_2CO_3 .

Решение:



$$K_{\text{д}}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \cdot 10^{-7}; \quad K_h^{\text{II}} = 2,5 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{\text{д}}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5,6 \cdot 10^{-11}; \quad K_h^{\text{I}} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Вывод: $K_h^{\text{I}} \gg K_h^{\text{II}}$, а следовательно, и степень первой стадии гидролиза много больше последующих.

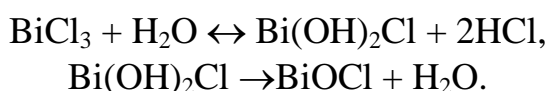
Факторы, влияющие на смещение равновесия гидролиза

– Добавление одноименных ионов. $[\text{H}^+]$ подавляет гидролиз по катиону, $[\text{OH}^-]$ подавляет гидролиз по аниону.

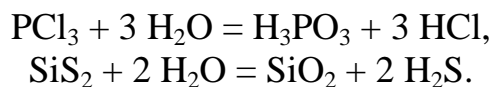
– Из формулы для $h_{\text{гидр}}$ видно, что разбавление способствует гидролизу.

– Гидролиз – реакция, обратная нейтрализации: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. Нейтрализация – экзотермический процесс, $\Delta H = -56$ кДж. Следовательно, гидролиз – процесс эндотермический. Повышение температуры способствует гидролизу.

Гидролиз солей тяжелых металлов протекает с образованием оксо-солей



Гидролиз ковалентных соединений. Большинство соединений неметаллов с неметаллами в воде на ионы не распадается, а подвергается полному гидролитическому разложению



Произведение растворимости

Поместим в химический стакан какую-либо труднорастворимую соль, например AgCl , и добавим к осадку дистиллированной воды. При этом ионы Ag^+ и Cl^- , испытывая притяжение со стороны окружающих диполей воды, постепенно отрываются от кристаллов и переходят в раствор. Сталкиваясь в растворе, ионы Ag^+ и Cl^- образуют молекулы AgCl и осаждаются на поверхности кристаллов. Таким образом, в системе происходят два взаимно противоположных процесса, что приводит к динамическому равновесию, когда в единицу времени в раствор переходит столько же ионов Ag^+ и Cl^- , сколько их осаждаются. Накопление ионов Ag^+ и Cl^- в растворе прекращается, получается насыщенный раствор. Следовательно, мы будем рассматривать систему, в которой имеется осадок трудно растворимой соли в соприкосновении с насыщенным раствором данной соли. При этом происходят два взаимно противоположных процесса:

- переход ионов из осадка в раствор. Скорость этого процесса можно считать постоянной при неизменной температуре: $v_1 = k_1$;
- осаждение ионов из раствора. Скорость этого процесса v_2 зависит от концентрации ионов Ag^+ и Cl^- . По закону действия масс

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Так как данная система находится в состоянии равновесия, то

$$\begin{aligned} v_1 &= v_2, \\ k_2 &= k_1 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-], \\ k_2 / k_1 &= \text{PP} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{const (при } T = \text{const)}. \end{aligned}$$

Произведение растворимости есть произведение концентраций ионов в насыщенном растворе труднорастворимого электролита при постоянной температуре.

В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрация этих ионов при вычислении произведения растворимости должна быть возведена в соответствующую степень.

$$\begin{aligned} \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} &= [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]; \\ \text{PP}_{\text{PbI}_2} &= [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2. \end{aligned}$$

В общем случае выражение произведения растворимости для электролита A_mB_n

$$PP_{A_m B_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n.$$

Значения произведения растворимости для разных веществ различны. Например, $PP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$; $PP_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

PP легко вычислить, зная растворимость соединения при данной t °С.

Пример 1. Растворимость $CaCO_3$ равна 0,0069 или $6,9 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Рассчитать PP $CaCO_3$.

Решение: Выразим растворимость в молях:

$$S_{CaCO_3} = (6,9 \cdot 10^{-3}) / 100,09 = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Так как каждая молекула $CaCO_3$ дает при растворении по одному иону Ca^{2+} и CO_3^{2-} , то $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л,

следовательно

$$PP_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Зная величину PP, можно в свою очередь вычислить растворимость вещества в моль/л или г/л.

Пример 2. Произведение растворимости PP $PbSO_4 = 2,2 \cdot 10^{-8}$ г/л.

Рассчитать растворимость $PbSO_4$.

Решение: Обозначим растворимость $PbSO_4$ через X моль/л. Перейдя в раствор, X молей $PbSO_4$ дадут X ионов Pb^{2+} и X ионов SO_4^{2-} , т. е.

$$\begin{aligned} [Pb^{2+}] &= [SO_4^{2-}] = X \\ PP_{PbSO_4} &= [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = X \cdot X = X^2 \\ X &= \sqrt{PP_{PbSO_4}} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Чтобы перейти к растворимости, выраженной в г/л, найденную величину умножим на молекулярную массу, после чего получим

$$1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 303,2 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

Образование осадков. Осадок образуется в том случае, когда произведение концентраций ионов малорастворимого электролита превысит величину его произведения растворимости при данной температуре. Когда ионное произведение станет равным величине PP, выпадение осадка прекращается. Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно рассчитать, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

Пример 3. Выпадает ли осадок при смешении равных объемов 0,2 М растворов $Pb(NO_3)_2$ и NaCl? $PP_{PbCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$.

Решение: При смешении объем раствора возрастает вдвое и концентрация каждого из веществ уменьшится вдвое, т. е. станет 0,1 М или $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Таковы же будут концентрации Pb^{2+} и Cl^- . Следовательно, $[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 1 \cdot 10^{-1} \cdot (1 \cdot 10^{-1})^2 = 1 \cdot 10^{-3}$. Полученная величина превышает PP_{PbCl_2} ($2,4 \cdot 10^{-4}$). Поэтому часть соли $PbCl_2$ выпадает в осадок.

Влияние различных факторов на образование осадков

1) Концентрация растворов. Труднорастворимый электролит с достаточно большой величиной ПР нельзя осадить из разбавленных растворов. Например, осадок $PbCl_2$ не будет выпадать при смешивании равных объемов 0,1 М растворов $Pb(NO_3)_2$ и $NaCl$. Концентрации каждого из веществ при смешивании станут $0,1 / 2 = 0,05$ М или $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Ионное произведение $[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 12,5 \cdot 10^{-5}$. Полученная величина меньше $PPbCl_2$, следовательно, выпадения осадка не произойдет.

2) Влияние количества осадителя. Для возможно более полного осаждения употребляют избыток осадителя. Например, осаждаем соль $BaCO_3$ по уравнению: $BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 + 2NaCl$. После прибавления эквивалентного количества Na_2CO_3 в растворе остаются ионы Ba^{2+} , концентрация которых обусловлена величиной ПР. Повышение концентрации ионов CO_3^{2-} , вызванное прибавлением избытка осадителя Na_2CO_3 , повлечет за собой соответственное уменьшение концентрации ионов Ba^{2+} в растворе, т. е. увеличит полноту осаждения этого иона.

3) Влияние одноименного иона. Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименные ионы. Если к ненасыщенному раствору $BaSO_4$ понемногу прибавлять раствор Na_2SO_4 , то ионное произведение, которое было сначала меньше $PPBaSO_4$ ($1,1 \cdot 10^{-10}$), постепенно достигнет ПР и превысит его. Начнется выпадение осадка.

4) Влияние температуры. ПР является постоянной величиной при постоянной температуре. С увеличением температуры ПР возрастает, поэтому осаждение лучше проводить из охлажденных растворов.

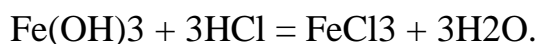
5) Растворение осадков. Правило произведения растворимости важно для перевода труднорастворимых осадков в раствор. Предположим, что надо растворить осадок $BaCO_3$. Раствор, соприкасающийся с этим осадком, насыщен относительно $BaCO_3$.

Это означает, что $[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = PPBaCO_3$. Если добавить в раствор кислоту, то ионы H^+ свяжут имеющиеся в растворе ионы CO_3^{2-} в молекулы непрочной угольной кислоты



Вследствие этого резко снизится концентрация иона CO_3^{2-} , ионное произведение станет меньше величины $PPBaCO_3$. Раствор окажется ненасыщенным относительно $BaCO_3$, и часть осадка $BaCO_3$ перейдет в раствор. При добавлении достаточного количества кислоты можно весь осадок перевести в раствор. Следовательно, растворение осадка начинается тогда, когда по какой-либо причине ионное произведение малорастворимого электролита становится меньше величины ПР. Для того чтобы растворить осадок, в раствор вводят такой электролит, ионы которого могут образовывать малодис-

социированное соединение с одним из ионов труднорастворимого электролита. Этим объясняется растворение труднорастворимых гидроксидов в кислотах



Ионы OH^- связываются в малодиссоциированные молекулы H_2O .

Методика и порядок выполнения работы

Опыт 1. Получение гидроксидов и изучение их свойств
Внесите в пробирку 4–5 капель раствора соли (согласно вашему варианту).

Варианты:

1. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. 3. $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. 5. AlCl_3 .
2. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. 4. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. 6. $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$.

Прилейте по каплям разбавленного раствора NaOH (до выпадения осадка). Разделите осадок на две пробирки. В одну прилейте по каплям HCl , а в другую – концентрированный раствор щелочи. Объясните, какими свойствами обладает образовавшийся гидроксид. Запишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции получения гидроксида из соли и взаимодействия его с кислотой и щелочью.

Опыт 2. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

К 6–7 каплям раствора уксусной кислоты CH_3COOH прилейте одну каплю метилоранжа. Отметьте окраску раствора и прибавьте 1–2 микрошпателя ацетата натрия CH_3COONa . Встряхните пробирку. Отметьте, что произошло с окраской раствора, проанализируйте, в каком направлении сместилось равновесие диссоциации CH_3COOH и почему. Объясните, что произошло со степенью диссоциации и концентрацией ионов водорода. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации.

Опыт 3. Гидролиз солей. Определение pH раствора

В четыре пробирки налейте дистиллированной воды (до 1/3 объема) и прибавьте 1 микрошпатель следующих солей.

Варианты:

1. Na_2SO_3 ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; NaCl .
2. Na_3PO_4 ; AlCl_3 ; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; NaNO_3 .
3. Na_2CO_3 ; ZnSO_4 ; $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$; KCl .
4. K_2CO_3 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; KNO_3 .
5. Na_2SiO_3 ; NiCl_2 ; NH_4HCO_3 ; Na_2SO_4 .
6. Na_2S ; MnSO_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; K_2SO_4 .

Пробирки встряхните. Стеклопалочкой нанесите на индикаторную бумажку 2–3 капли исследуемого раствора. Сравните цвет пятна с индикаторной шкалой. Запишите значения pH.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей и сделайте вывод.

Опыт 4. Влияние различных факторов на степень гидролиза

Влияние температуры

Налейте в пробирку (1/3 объема) дистиллированной воды и внесите в нее 2–3 капли ацетата натрия CH_3COONa . Прилейте одну каплю фенолфталеина. Обратите внимание на окраску раствора. Опустите пробирку в нагретую до кипения водяную баню. Отметьте, что произошло с окраской раствора. Напишите молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения гидролиза соли. Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза.

Влияние разбавления

Внесите в пробирку 2–3 капли хлорида сурьмы SbCl_3 и по каплям приливайте воду до появления белого осадка SbOCl . Напишите молекулярные и краткие ионно-молекулярные уравнения первой и второй ступени гидролиза, учитывая, что он протекает по схеме



Объясните, как влияет разбавление на степень гидролиза. Добавлением какого реактива можно уменьшить гидролиз SbCl_3 ?

Совместный гидролиз.

Внесите в пробирку 6–8 капель двух солей.

Варианты:

1. AlCl_3 и K_2CO_3 . 3. $\text{Zn(NO}_3)_2$ и K_2CO_3 . 5. CuCl_2 и Na_2CO_3 .
2. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 . 4. FeCl_3 и K_2CO_3 . 6. SnCl_2 и Na_2CO_3 .

Обратите внимание на выпадение осадка и выделение газа. Напишите молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения совместного гидролиза солей. Объясните, почему происходит взаимное усиление гидролиза указанных солей.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Перечислите наиболее распространенные способы определения состава вещества и приведите примеры.
2. Объясните сущность процесса ионизации электролитов. Запишите схемы диссоциации электролитов HNO_3 , H_3PO_4 , Ca(OH)_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2HPO_4 , $\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$, $\text{KAl(SO}_4)_2$, CaOCl_2 .
3. Объясните понятия «кислота» и «основание» с точки зрения теории Аррениуса и Бренстеда – Лоури.
4. Дайте определение понятию «гидролиз солей». Приведите примеры.

5. Определите рН, РОН, $[H^+]$, $[OH^-]$ 0,001М раствора NH_4OH ($\alpha = 0,01$).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

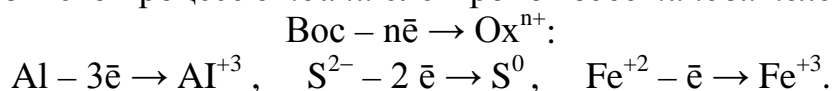
Цель работы: изучить окислительно-восстановительные свойства веществ в зависимости от степени окисления элементов, входящих в их состав. Ознакомиться с различными типами окислительно-восстановительных реакций. Изучить влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций и научиться составлять уравнения этих реакций.

Краткие теоретические сведения

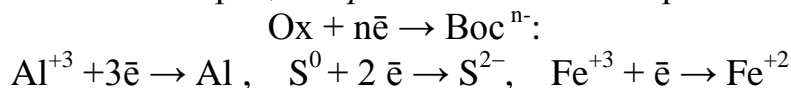
Основные понятия и определения

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов и сопровождающиеся переходом электронов.

Окисление – это процесс *отдачи* электронов восстановителем



Восстановление – это процесс *присоединения* электронов окислителем

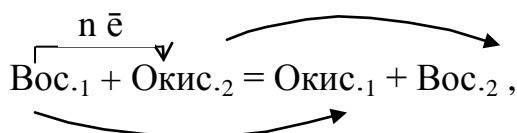


При окислении элемента степень окисления всегда увеличивается, а при восстановлении – уменьшается.

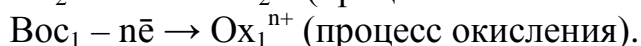
Частицы (молекулы, атомы, ионы), которые содержат окисляющиеся атомы, называются **восстановителями**.

Частицы (молекулы, атомы, ионы), которые содержат восстанавливающиеся атомы, называются **окислителями**.

В общем виде окислительно-восстановительную реакцию можно записать следующим образом:



где:



Из приведенных полуреакций видно, что окислитель превращается в сопряженный восстановитель (продукт восстановления окислителя), а вос-

становитель – в сопряженный окислитель (продукт окисления восстановителя), образуя *окислительно-восстановительную пару*.

Например, в реакции



окислитель – хлорноватистая кислота HCl^{+1}O , которая восстанавливается до Cl^{-1} : $\text{Cl}^{+1} + 2 \bar{e} \rightarrow \text{Cl}^{-1}$, а восстановитель – сероводород H_2S^0 , в котором S^{-2} окисляется до S^0 : $\text{S}^{-2} - 2 \bar{e} \rightarrow \text{S}^0$.

Окислитель (HClO) образует окислительно-восстановительную *пару* $\text{HClO}/\text{Cl}^{-1}$, где HClO – окисленная форма, а Cl^{-1} – восстановленная форма. Соответственно окислительно-восстановительная пара восстановителя (H_2S) $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$, где S – окисленная форма, а H_2S – восстановленная форма.

Для характеристики состояния элемента в молекуле введено понятие степени окисления.

Степень окисления – условный электрический заряд, который может получить атом, если все электроны, образующие с ним химическую связь, будут полностью смещены к более электроотрицательному элементу.

Положительная степень окисления равна числу электронов, отданных атомом элемента. Отрицательная степень окисления равна числу принятых электронов: $\text{Na}_2^{+1}\text{S}^{-2}$, $\text{Mg}^{+2}\text{Cl}_2^{-1}$.

Степень окисления – величина формальная. Например, в молекуле HI атомы водорода и йода не обладают целочисленными зарядами, однако степень окисления водорода и йода в HI равны, соответственно, +1 и -1. Иными словами, *степень окисления* – условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что все связи между атомами ионные.

Не отражая истинного заряда атома в молекуле, степень окисления не всегда совпадает и с валентностью элемента. В молекуле органических соединений углерод четырехвалентен, однако проявляет разные степени окисления. Так, степень окисления атома углерода +2 в муравьиной кислоте HCOOH , +1 в ацетальдегиде $\text{R}-\text{COH}$ и, наконец, 0 в таких соединениях, как CH_2Cl_2 , $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$.

Степени окисления атомов являются условными величинами. Однако изменение их значений в ходе реакции однозначно указывает на изменение распределения электронов одного и того же элемента, входящего в состав исходных веществ и продуктов реакции, тем самым указывая на окислительно-восстановительный характер реакции.

Типичные восстановители и окислители. Функцию восстановителя может выполнять вещество, в состав которого входит элемент с низшей степенью окисления, способный только повышать ее, т. е. участвовать в процессе окисления.

Важнейшими *восстановителями* являются:

– все металлы. Наиболее активные восстановители-металлы элементы главных подгрупп I и II группы Периодической системы Д.И. Менделеева: Na, K, Ba, Ca;

- молекулярный водород (H_2), углерод (C), оксид углерода (II) (CO);
- сложные вещества, содержащие атомы элементов в низшей степени окисления – H_2S , NH_3 , HI , KBr , KI .

Функцию окислителя может выполнять вещество, в состав которого входит элемент с высшей степенью окисления, способный только понижать ее, т. е. участвовать в процессе восстановления.

Важнейшими *окислителями* являются:

- простые вещества – неметаллы с наибольшим значением электроотрицательности: галогены в свободном состоянии (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), кислород O_2 , азот N_2 ;

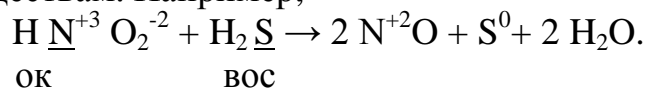
– кислородсодержащие соединения, содержащие элемент в высшей степени окисления: азотная кислота HNO_3 , селеновая кислота H_2SeO_4 , концентрированная серная кислота H_2SO_4 , бихромат калия K_2CrO_4 , перманганат калия $KMnO_4$, диоксид свинца PbO_2 и др.;

- катионы малоактивных металлов Au^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} и др.

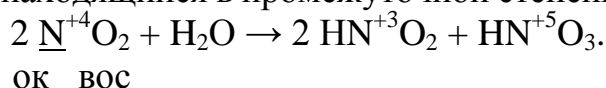
Вещества, образованные элементами в промежуточных степенях окисления, в зависимости от условий могут выполнять функцию как окислителя, так и восстановителя, например: KNO_2 , SO_2 , $KClO$, H_2O_2 .

Типы окислительно-восстановительных реакций

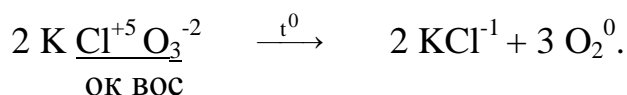
Различают три основных типа окислительно-восстановительных реакций. К *реакциям межмолекулярного окисления-восстановления* относят реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель принадлежат к разным веществам. Например,



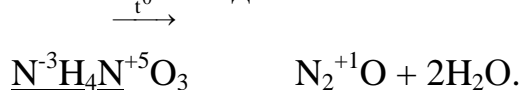
К *реакциям диспропорционирования* относят реакции, в которых функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же атом молекулы или иона, находящийся в промежуточной степени окисления. Например:



К *реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления* относят реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав одной и той же молекулы или одного и того же иона. Например,



Реакции конмутации – реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, в результате которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента, например,

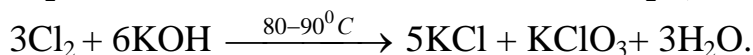
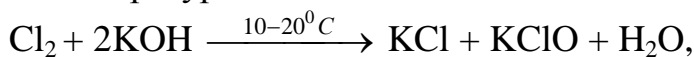


ВОС ОК

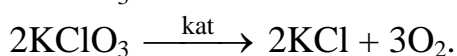
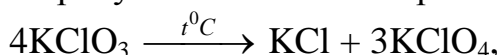
Влияние условия на протекание ОВР

На протекание окислительно-восстановительных реакций оказывают влияние следующие факторы:

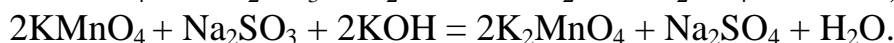
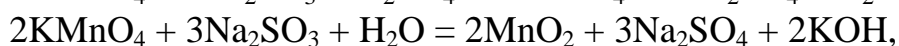
– температура:



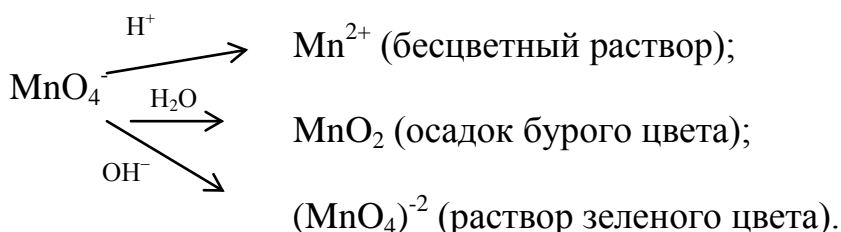
– присутствие катализатора:



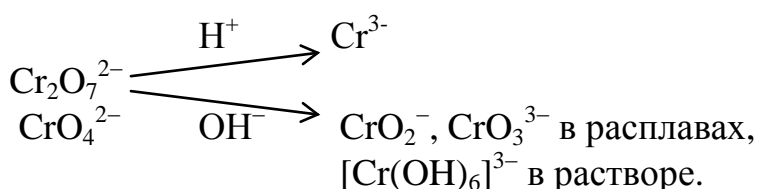
– среда протекания реакции:



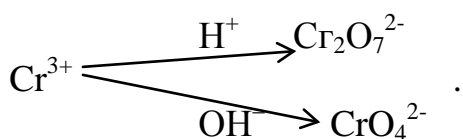
Приведенные выше реакции показывают, что перманганат-ион в зависимости от среды восстанавливается согласно схеме



Аналогично хроматы и бихроматы восстанавливаются до хрома (III), который в зависимости от среды может находиться в разных формах:



Хром (III) окисляется до хрома (VI), который в кислой среде находится в виде бихромат-ионов, а в щелочной – хромат-ионов:

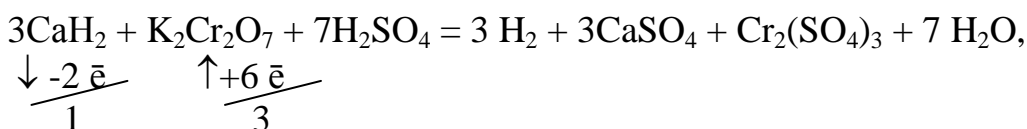


ОВР в различных средах чрезвычайно разнообразны, тем не менее, не-

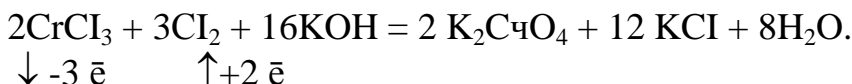
которые общие закономерности в них прослеживаются.

Так, в *кислой среде*:

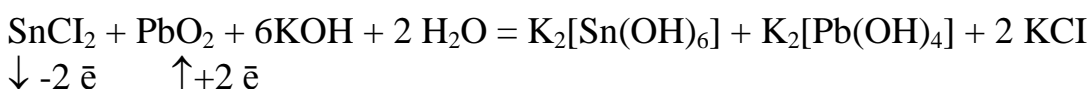
– одно-, двух-, трехзарядные ионы металлов с кислотными остатками среды образуют *соли*



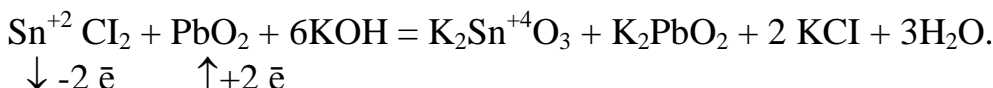
– атомы элементов со степенью окисления +4 и выше в различных средах входят в состав кислотных остатков или оксидов:



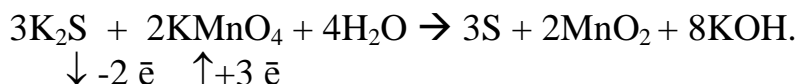
В *щелочной среде* амфотерные элементы образуют простые или комплексные соли собственных кислот



или



В *нейтральной среде* могут образовываться оксиды, гидроксиды или кислоты в зависимости от природы элемента, например:



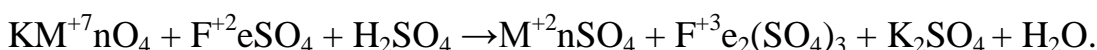
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнения окислительно-восстановительного процесса необходимо знать продукты реакции, которые устанавливаются либо экспериментально, либо на основе известных свойств веществ. Подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакция осуществляется двумя методами – *электронного баланса* и *электронно-ионного баланса*.

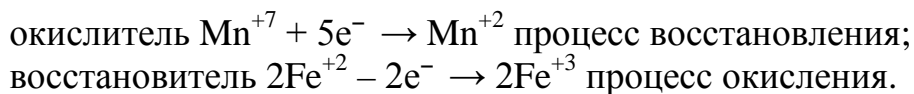
Метод электронного баланса

Метод электронного баланса основан на сравнении степени окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции. Коэффициенты подбираются на основе *правила электронного баланса*:

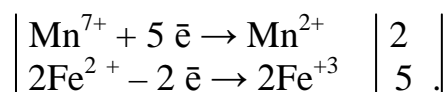
1. Определяют химические элементы, изменившие степень окисления:



2. Записывают процессы окисления и восстановления отдельно, указывая при этом число отданных или принятых электронов:



3. Определяют общее число перемещающихся электронов по *правилу электронейтральности* системы – общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принимаемых окислителем. Таким образом, уравнения электронного баланса принимают вид



Коэффициенты переносят в полное молекулярное, а затем подбором подводят баланс в левой и правой части уравнения:



Метод электронного баланса универсален, позволяет составлять уравнения реакций, протекающих не только в растворе. Однако он менее нагляден и создает трудности при определении состава продуктов реакции.

Ионно-электронный метод

Ионно-электронный метод (метод полуреакций) применим только для реакций, протекающих в растворе. Особенностью данного метода является составление отдельных ионных уравнений полуреакций с учетом среды раствора.

Окисленная и восстановленная формы (Ох /Вос) часто отличаются по содержанию кислорода. Поэтому количество атомов кислорода $[\text{O}^{2-}]$ при составлении уравнений полуреакций выравнивают, включая в них следующие пары: $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (для кислотной среды) и $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (для щелочной среды).

Необходимо помнить, что если в результате реакции частица теряет кислород в форме $[\text{O}^{2-}]$, то его акцептором в кислой среде являются ионы водорода, а в нейтральной и щелочной средах – вода:

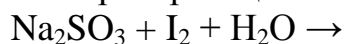


И наоборот, в щелочной среде донором $[\text{O}^{2-}]$ являются группы OH^- , а в кислой и нейтральной – H_2O . Участие среды в данных процессах неизбежно, так как частицы $[\text{O}^{2-}]$ вследствие высокой реакционной способности появить-

сы в свободном виде не могут и должны быть связаны в устойчивую форму.



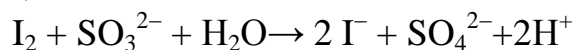
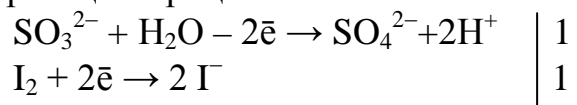
В качестве примера рассмотрим реакцию



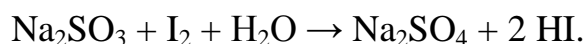
I. Определим функции реагентов:

I_2 – окислитель (свободный галоген), Na_2SO_3 – восстановитель (сера (+4) может быть окислена до серы (+6)), H_2O – среда (нейтральная среда).

Составим полуреакции процессов окисления и восстановления:



Окончательно уравнение реакции будет иметь вид



Удобство метода полуреакций заключается в том, что нет необходимости использовать степени окисления (формальные понятия), отчетливо видна роль среды и учитывается реальное состояние частиц в растворе.

Окислительно-восстановительные потенциалы

Количественной характеристикой стремления частицы к отдаче или присоединению электронов служит окислительно-восстановительный потенциал. Он возникает на границе раздела инертный электрод (например, платиновый) – раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару.

Например, на платиновой пластине, погруженной в раствор хлорида железа (+2) и железа (+3), будут протекать процессы $\text{Fe}^{2+} - 1e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. При достижении равновесия скоростей процессов окисления и восстановления устанавливается химическое равновесие. Суммарный окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации как окисленной (Fe^{3+}), так и восстановленной (Fe^{2+}) формы катионов железа в растворе и определяется уравнением Нернста:

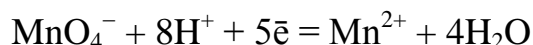
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right].$$

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ считают потенциал, возникающий на платиновом электроде, по-

груженном в раствор с концентрацией окисленной и восстановленной формы, равной 1 моль/л при температуре 298 К.

Измеряют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов относительно стандартного электрода (обычно *водородного электрода*, см. ниже). Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приводятся в справочных таблицах.

Для сложных ионов, претерпевающих изменения в составе, окислительно-восстановительные потенциалы зависят от pH раствора. Например, для полуреакции

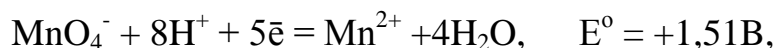
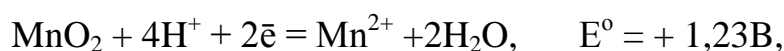


уравнение Нернста будет иметь вид

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Величина $E^0_{\text{ок/вос}}$ является количественной характеристикой как процесса окисления, так и обратного ему процесса восстановления – *чем больше окислительно-восстановительный потенциал, тем сильнее окислитель и, наоборот, чем меньше E^0 , тем сильнее восстановитель.*

Например, сравнивая окислительную способность MnO_2 и KMnO_4 в кислой среде



можно сделать вывод, что в кислой среде перманганат калия более сильный окислитель по сравнению с диоксидом марганца.

Направление окислительно-восстановительных реакций

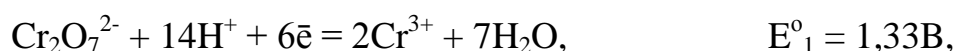
В соответствии с законами химической термодинамики ОВР (как и любая химическая реакция) возможна, если изменения свободной энергии Гиббса ниже нуля ($\Delta G < 0$). Для окислительно-восстановительных реакций критерием направленности процесса могут служить величины окислительно-восстановительных потенциалов. Для направления ОВР необходимо вычислить ее ЭДС:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}},$$

где $E_{\text{ок}}^0$ – стандартный потенциал окислителя; $E_{\text{вос}}^0$ – стандартный потенциал восстановителя.

Если ЭДС > 0 , то данная реакция возможна, так как перемещение электронов протекает от восстановителя (наименьшее значение потенциала) к окислителю (наибольшее значение потенциала).

В качестве примера оценим возможность взаимодействия фторид-ионов с дихромат-ионами в кислой среде. Окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций равны



Учитывая, что фторид-ион должен быть восстановителем ($E_2^0 = E_{\text{вос}}^0$), рассчитаем ЭДС предполагаемой реакции $E^0 = E_1^0 - E_2^0 = 1,33 - 2,87 < 0$. Так как значение ЭДС отрицательно, то взаимодействие фторид-ионов с дихромат-ионами невозможно.

С помощью окислительно-восстановительных потенциалов можно определить не только возможность протекания реакции, но и вычислить константу равновесия (K) для любого окислительно-восстановительного процесса по формуле

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{вос}}^0)}{0,059},$$

где n – общее число электронов принимаемых окислителем и отдаваемых восстановителем.

Например, для реакции: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ найдем

$$\lg K = \frac{2 \cdot \left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 \right)}{0,059} = \frac{2 \cdot (0,771 - 0,15)}{0,059} = 21,$$

следовательно,

$$K = \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]} = 10^{21}$$

т. е. в состоянии равновесия произведение концентраций продуктов реакции превышает произведение концентраций, не прореагировавших исходных ионов в 10^{21} раз. Если $E_{\text{ок}}^0 < E_{\text{вос}}^0$, то реакция будет протекать в противоположном направлении. Если разность $E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{вос}}^0$ очень мала, то константа равновесия близка к единице и реакция не может дойти до конца без изменения соответствующих условий.

Методика и порядок выполнения работы

Вариант 1

Опыт 1. Зависимость окислительно-восстановительных свойств элемента от его степени окисления

К 3–4 каплям раствора перманганата калия KMnO_4 добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты H_2SO_4 и 5–6 капель пероксида водорода H_2O_2 . Обратите внимание на выделение газа и напишите уравнение реакции



В пробирку налейте 3–4 капли раствора иодида калия KI , 2–3 капли раствора серной кислоты H_2SO_4 и 5–6 капель раствора пероксида водорода H_2O_2 . Напишите уравнение реакции



Сделайте вывод о свойствах пероксида водорода.

Опыт 2.

Типы окислительно-восстановительных реакций
В фарфоровый тигель положите по небольшому кусочку твердого гидроксида натрия NaOH (брать пинцетом) и кристаллического нитрата калия KNO_3 .

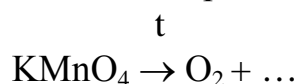
Смесь нагрейте до расплавления, добавьте в расплав очень немного (на кончике микрошпателя) диоксида марганца MnO_2 и продолжайте нагревание до изменения окраски. Составьте уравнение реакции окисления диоксида марганца нитратом калия в щелочной среде



Охлажденный расплав растворите в небольшом количестве воды и добавьте 2–3 капли раствора H_2SO_4 . Отметьте наблюдаемые явления и составьте уравнение реакции диспропорционирования манганата натрия

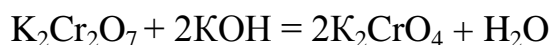


Поместите 3–4 кристаллика перманганата калия KMnO_4 в сухую пробирку и нагрейте до прекращения выделения кислорода (проба тлеющей лучинкой). После охлаждения пробирки прилейте в нее воды. Отметьте, какой цвет имеет полученный раствор и какое вещество находится в осадке. Составьте уравнение реакции разложения перманганата калия

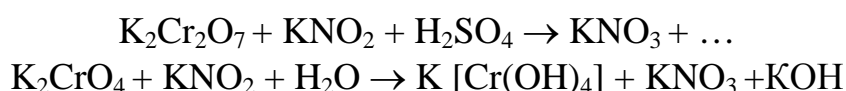


Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительной реакции

Налейте в две пробирки 3–4 капли раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и добавьте в одну из пробирок 3–4 капли раствора серной кислоты H_2SO_4 , в другую 3–4 капли раствора гидроксида калия KOH . Обратите внимание на изменение окраски раствора во второй пробирке вследствие протекания реакции



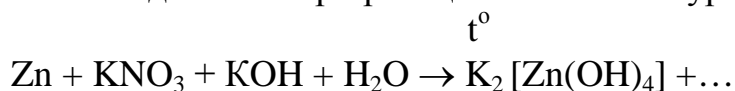
Добавьте в обе пробирки раствор нитрита калия KNO_2 до изменения окраски. Укажите цвет полученных растворов и напишите уравнения реакций



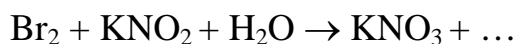
Вариант 2

Опыт 1. Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений азота от его степени окисления

а) Несколько кристаллов нитрата калия KNO_3 растворите в 5 каплях воды, добавьте 3–4 капли раствора щелочи KOH и 2–3 микрошпателя порошка цинка. Нагрейте раствор до кипения (под тягой!). Осторожно по запаху определите, какой газ выделяется при реакции. Напишите уравнение реакции



б) К 3–4 каплям бромной воды $Br_2(aq)$ прилейте по каплям раствор нитрита калия KNO_2 до обесцвечивания. Объясните, что происходит. Напишите уравнение реакции



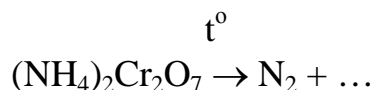
Сделайте вывод о свойствах соединений азота.

Опыт 2. Типы окислительно-восстановительных реакций

а) В пробирку налейте 1 мл раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, подкисленного 2–3 каплями серной кислоты, добавьте 2–3 капли соли олова $SnCl_2$ до изменения оранжевой окраски на зеленую. Составьте уравнение реакции окисления хлорида олова дихроматом калия в кислой среде до сульфата олова (+4), учитывая, что зеленый цвет имеют растворы солей хрома (+3)



б) Несколько кристаллов дихромата аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ поместите в фарфоровый тигель и нагрейте до начала реакции разложения. Обратите внимание на характер образующихся продуктов реакции и составьте уравнение реакции

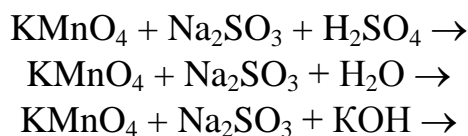


в) В пробирку налейте 2–3 мл 30 %-го пероксида водорода H_2O_2 и внесите микрощпатель порошка диоксида марганца MnO_2 . Какой газ выделяется (проба с тлеющей лучиной)? Напишите уравнение реакции разложения H_2O_2 , учитывая, что MnO_2 выполняет роль катализатора.

Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций

В три пробирки внесите по 3–4 капли раствора перманганата калия $KMnO_4$. Затем в одну пробирку добавьте 2 капли раствора серной кислоты H_2SO_4 , в другую – 2 капли дистиллированной воды, в третью – 2–3 капли раствора гидроксида калия. Во все три пробирки прибавьте несколько кристаллов сульфита натрия Na_2SO_3 .

Отметьте изменение первоначальной окраски раствора в каждой пробирке и составьте уравнения протекающих реакций:



Вариант 3

Опыт 1. Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений хрома от его степени окисления

К 3–4 каплям раствора сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$ добавьте 3–4 капли раствора щелочи $NaOH$, затем 5–6 капель бромной воды $Br_2(aq)$. Смесь нагрейте и наблюдайте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции



К 5–6 каплям раствора хромата калия K_2CrO_4 добавьте 3–4 капли раствора серной кислоты H_2SO_4 и 5–6 капель иодида калия KI . Смесь нагрейте и наблюдайте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции

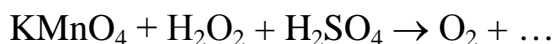


Сделайте вывод о свойствах соединений хрома в зависимости от его степени окисления.

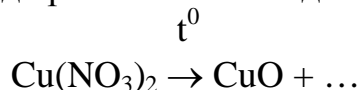
Опыт 2. Типы окислительно-восстановительных реакций

а) Налейте в пробирку 2 капли раствора перманганата калия $KMnO_4$ и столько же разбавленной серной кислоты H_2SO_4 . Прилейте по каплям рас-

твор пероксида водорода и наблюдайте изменение окраски раствора и выделение пузырьков газа. Напишите уравнение реакции



б) Поместите в пробирку несколько кристаллов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и осторожно нагрейте до изменения цвета взятой соли. Напишите уравнение реакции, учитывая, что нитрат меди разлагается с выделением газов NO_2 и O_2 .

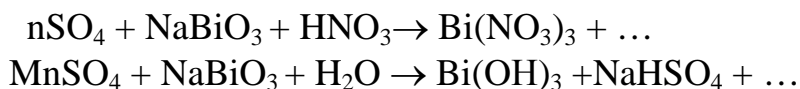


в) В пробирку к 5–10 каплям хлорной воды $\text{Cl}_2 \cdot \text{aq}$ прилейте по каплям раствор гидроксида калия KOH до исчезновения запаха хлора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что образуются соли хлороводородной HCl и хлорноватистой HClO кислот



Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительной реакции

В две пробирки поместите по 1–2 капли раствора сульфата марганца MnSO_4 , добавьте в первую пробирку 10–12 капель разбавленной азотной кислоты, во вторую – столько же дистиллированной воды. Внесите в каждую пробирку на кончике микрошпателя висмутат натрия NaBiO_3 и наблюдайте изменение окраски. Напишите уравнения реакций



Вариант 4

Опыт 1. Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений висмута от его степени окисления

а) В фарфоровый тигель поместите 2–3 капли раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Добавьте 5–6 капель раствора щелочи NaOH и 4–6 капель бромной воды $\text{Br}_2 \cdot \text{aq}$. Нагрейте смесь до образования осадка висмутата натрия. Укажите его цвет. Составьте уравнение реакции



б) К 2–3 каплям сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ добавьте 3–4 капли серной кислоты H_2SO_4 и на кончике микрошпателя висмутат калия KBiO_3 . Наблюдайте изменение окраски, напишите уравнение реакции



Сделайте вывод о свойствах соединений висмута.

Опыт 2. Типы окислительно-восстановительных реакций

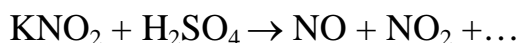
а) В пробирку поместите на кончике микрошпателя диоксид свинца PbO_2 и 10 капель концентрированного раствора гидроксида натрия $NaOH$. Пробирку нагрейте и внесите 2 капли раствора сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$. Укажите изменение окраски и напишите уравнение реакции



б) Внесите в пробирку 5–6 капель раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и 3–4 капли раствора серной кислоты H_2SO_4 . Укажите цвет выпавшего осадка. Напишите уравнение реакции

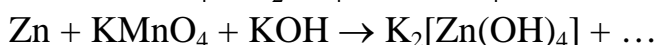


в) В пробирку с 5–6 каплями нитрита калия KNO_2 добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты. Наблюдайте выделение бурого газа NO_2 . Напишите уравнения реакции:



Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций

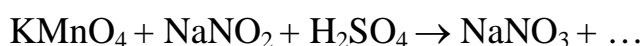
В две пробирки, содержащие по 5–6 капель раствора перманганата калия $KMnO_4$ и по 1/2 микрошпателя цинковой пыли, добавьте по 5–6 капель: в первую – раствора серной кислоты, во вторую – раствора щелочи. Содержимое пробирок тщательно перемешайте стеклянными палочками и, дав избытку цинка осесть, отметьте изменение цвета раствора в каждой пробирке. Напишите уравнения реакций



Вариант 5

Опыт 1. Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений азота от его степени окисления

К 2–3 каплям раствора перманганата калия $KMnO_4$ добавьте 3–4 капли серной кислоты H_2SO_4 и нитрит натрия $NaNO_2$ до обесцвечивания раствора. Напишите уравнение реакции



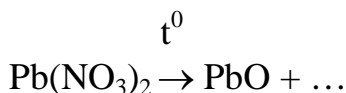
Сделайте вывод о свойствах нитрита натрия.

Опыт 2. Типы окислительно-восстановительных реакций

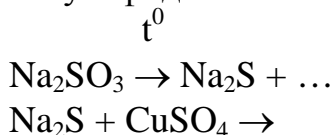
а) В пробирку налейте 1–2 капли раствора сульфата марганца $MnSO_4$, 10–12 капель азотной кислоты HNO_3 . Прибавьте на кончике микрошпателя висмутат натрия $NaBiO_3$ и слегка нагрейте. Укажите цвет образовавшейся марганцевой кислоты $HMnO_4$ и составьте уравнение реакции



б) Поместите в пробирку несколько кристалликов соли свинца $Pb(NO_3)_2$ и нагрейте (необходим сильный нагрев) до изменения цвета взятой соли. Напишите уравнение реакции, учитывая, что нитрат свинца разлагается с выделением газов NO_2 и O_2 :

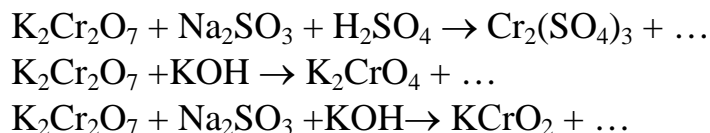


в) В пробирку поместите на кончике микрошпателя сульфит натрия Na_2SO_3 и нагревайте в течение 10 минут на сильно раскаленной плитке. В остывшую пробирку добавьте 1–2 капли раствора сульфата меди для обнаружения образовавшихся сульфид-ионов. Напишите уравнения реакций



Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций

Налейте в две пробирки по 3–4 капли раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, добавьте в одну из пробирок 3–4 капли 1М раствора H_2SO_4 , в другую – гидроксида калия KOH . Обратите внимание на изменение цвета раствора во второй пробирке. Добавьте в обе пробирки сульфит натрия Na_2SO_3 . Отметьте изменение окраски растворов и напишите уравнения реакций

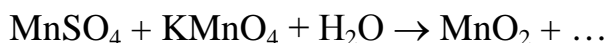


Вариант 6

Опыт 1. Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений марганца от его степени окисления

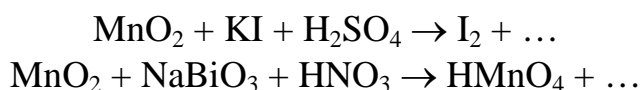
а) Внесите в одну пробирку 1–2 капли раствора перманганата калия $KMnO_4$, добавьте 15–20 капель воды. К полученному раствору прилейте по ка-

плям (при перемешивании) раствор сульфата марганца $MnSO_4$ до исчезновения фиолетовой окраски и появления бурого осадка. С помощью универсальной индикаторной бумажки определите рН раствора в пробирке. Напишите уравнение реакции



б) В другую пробирку поместите один микрошпатель диоксида марганца MnO_2 и 4–5 капель раствора KI . Подкислите смесь серной кислотой. Пробирку с раствором нагрейте. Отметьте изменение окраски раствора.

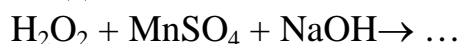
в) В третью пробирку поместите один микрошпатель диоксида марганца MnO_2 и 10–15 капель раствора азотной кислоты. На кончике микрошпателя добавьте висмутат натрия $NaBiO_3$. Укажите, как изменилась окраска раствора. Напишите уравнения реакций, учитывая, что одним из продуктов является марганцевая кислота



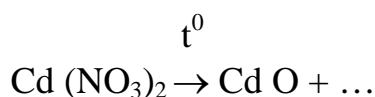
Сделайте вывод о свойствах соединений марганца.

Опыт 2. Типы окислительно-восстановительных реакций

а) В пробирку налейте 3–5 капель раствора сульфата марганца $MnSO_4$ и столько же раствора щелочи $NaOH$. Прилейте по каплям раствор пероксида водорода H_2O_2 . Укажите наблюдаемые явления. Напишите уравнение реакции



б) Поместите в пробирку несколько кристалликов нитрата кадмия $Cd(NO_3)_2$ и нагрейте (необходим сильный нагрев) до изменения цвета взятой соли. Напишите уравнение реакции, учитывая, что нитрат кадмия разлагается с выделением газов NO_2 и O_2 :



в) Внесите в пробирку 5–7 капель бромной воды $Br_2 \cdot aq$ и добавьте по каплям раствор щелочи до обесцвечивания раствора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что при этом получают соли бромоводородной HBr и бромноватистой $HBrO$ кислот



Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций

В две пробирки внесите по 5 капель раствора сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$ и по 5 капель дистиллированной воды. Добавьте в первую пробирку 3–5 капель раствора серной кислоты, во вторую – щелочи до исчезновения осадка гидроксида хрома. Внесите в каждую пробирку по 1/2 микрошпателя висму-

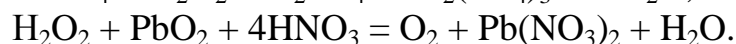
тата натрия NaBiO_3 . Нагрейте и наблюдайте изменение окраски. Напишите уравнения реакций



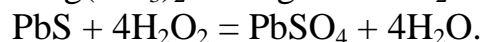
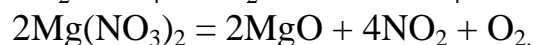
Контрольные вопросы и упражнения

- По какому признаку ОВР отличаются от других реакций?
- Разделите вещества H_2SO_4 , HCl , KMnO_4 , FeSO_4 , Na , H_2 , HNO_2 , HClO , H_2O_2 , F_2 на три группы:
 - вещества, проявляющие только окислительные свойства;
 - вещества, проявляющие только восстановительные свойства;
 - вещества, проявляющие как восстановительные, так и окислительные свойства.

- Определите роль пероксида водорода в реакциях



- Определите типы окислительно-восстановительных реакций



- Рассмотрите возможность окисления HBr^- до Br_2 при стандартных условиях с помощью растворов перманганата и бихромата калия в кислой среде, если $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{В}$, а $E^0_{2\text{Br}^-/\text{Br}_2} = 1,07\text{В}$, $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,33\text{В}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Цель работы: Изучить физико-химические основы электрохимических процессов. Ознакомиться с особенностями протекания окислительно-восстановительных реакций в гальванических элементах и электролизерах. Приобрести навыки работы с простейшим гальваническим элементом и электролизером.

Краткие теоретические сведения

Электрод и электродный потенциал

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называются электрохимическими. Их можно разделить на две основные группы: 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (*гальванический элемент*); 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (*электролиз*).

Изучением электрохимических процессов занимается *электрохимия*.

К электрохимическим процессам относятся явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду.

Для всех металлов характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом протекает взаимодействие поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды. В результате в раствор переходят гидратированные катионы металла (окисление), оставляя в металле электроны. Пластина металла становится заряженной отрицательно, а приэлектродный слой раствора – положительно. На границе металл – раствор возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся разностью потенциалов.)

При погружении металла в раствор его соли также возникает двойной электрический слой. В этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация ионов в растворе мала или металл достаточно активный, металлическая пластинка заряжается отрицательно. В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный, металлическая пластинка заряжается положительно. Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Система, состоящая из металла, опущенного в раствор собственной соли, называется *окислительно-восстановительной* или *электродом* и характеризуется определенным электродным потенциалом.

Водородный электрод. Водородный электрод состоит из платиновой

пластинки, покрытой платиновой чернью (электролитически осажденной платины). Электрод погружен в раствор кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л и омывается струей газообразного водорода под давлением 1 атм. при температуре 25 °С.

При насыщении платины водородом на поверхности металл – раствор устанавливается равновесие $H_2 \rightleftharpoons 2H^+$, которое характеризуется определенным скачком потенциала, величина потенциала которого условно принимается за нуль (при всех значениях температур).

Условно водородный электрод обозначают схемой $2H^+ | H_2, Pt$, где вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз.

Уравнение Нернста для этого электрода имеет вид

$$E_{H^+/H_2} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}.$$

Учитывая, что $\lg [H^+] = -pH$, получаем

$$E_{H^+/H_2} = -\frac{0,059}{2} \lg P_{H_2} - 0,059 pH.$$

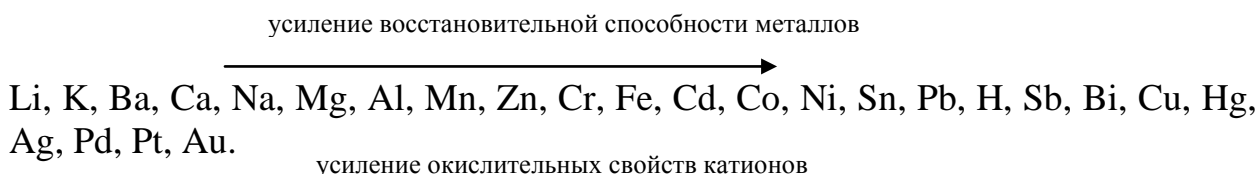
Таким образом, потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением давления водорода и pH.

Стандартные электродные потенциалы

Если металл опустить в раствор его соли с концентрацией по катиону 1 моль/л, то электродный потенциал будет постоянной величиной при данной температуре и давлении. Такой потенциал называется *стандартным электродным потенциалом* и обозначают φ^0 или E^0 .

Абсолютное значение его определить невозможно. На практике измеряют разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом водородного электрода (электрод сравнения) в стандартных условиях. Таковыми обычно являются активность ионов, равная 1 моль/л, $P = 101,325$ кПа и $T = 298K$.

Определив стандартные электродные потенциалы металлических электродов, металлы располагают в порядке их возрастания и получают *электрохимический ряд напряжений металлов*, или, точнее, ряд стандартных электродных потенциалов



Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства металлов в водных растворах.

– чем меньше электродный потенциал металла (левее в ряду потенциа-

лов), тем он химически активнее, тем легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;

– металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы (расположенные в ряду до водорода), вытесняют водород из разбавленных кислот, анионы которых не проявляют окислительные свойства, и при этом растворяются в них;

– каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и pH среды. Данная зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{ок/вос}} = E_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}},$$

где R – универсальная газовая постоянная – 8,314 Дж/моль·град;

F – число Фарадея – 96500 Кл;

T – температура, К;

n – число отданных или присоединённых электронов одной молекулы окислителя или восстановителя;

$C_{\text{ок}}$, $C_{\text{вос}}$ – соответственно концентрация окисленной и восстановленной форм вещества;

$E_{\text{ок/вос}}^0$ – стандартный потенциал окисленной и восстановленной формы вещества.

Преобразовав данное выражение: подставить значения R , F , T (298 °К) и перевести натуральный логарифм в десятичный, получаем.

$$E_{\text{ок/вос}} = E_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}}.$$

Зная величину $E_{\text{ок/вос}}$, можно определить окислительно-восстановительную активность веществ:

– чем меньше окислительно-восстановительный потенциал, тем большей восстановительной активностью обладает вещество и легче теряет свои электроны;

– чем больше окислительно-восстановительный потенциал, тем выше окислительная активность вещества и легче принимает электроны.

Для стандартных электродных потенциалов действительно выражение

$$\Delta G^0 = -n E^0 F,$$

где ΔG^0 – изменение энергии Гиббса для электродной реакции $\text{Me} + m \text{H}_2\text{O} = \text{Me}^{n+} \cdot m \text{H}_2\text{O} + n\text{e}$, протекающей в условиях, когда все реагирующие веществ-

ва находятся в стандартном состоянии при активности, равной единице; n – число электронов; F – число Фарадея.

Гальванический элемент

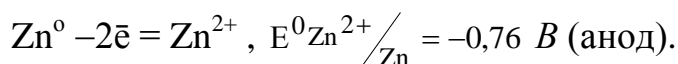
В окислительно-восстановительных реакциях электроны непосредственно переходят от восстановителя к окислителю. Если процессы окисления и восстановления пространственно разделять, а электроны направить по металлическому проводнику, то такая система будет представлять собой *гальванический элемент*.

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов.

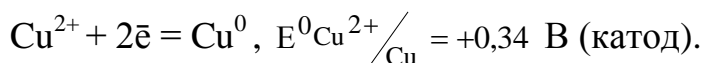
Разберем пример работы медно-цинкового гальванического элемента. Данная система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды (медный и цинковый) замыкаются металлическим проводником, называемым *внешней цепью*. Ионным проводником служат растворы солей, соединенные солевым мостиком (см. рис.1).

На каждом электроде (полуэлементе) происходит полуреакция. Процесс окисления осуществляется на *аноде (отрицательном электроде)*, а восстановление – на *катоде (положительном электроде)*. Электроны от анода по внешней цепи движутся к катоду, а анионы через солевой мостик – в обратном направлении.

В медно-цинковом элементе *анодом* является цинковый электрод, который окисляется, а его гидратированные ионы переходят в раствор:



Электроны с цинковой пластины движутся по внешней цепи к медной пластине, на которой протекает восстановление дегидратирующих ионов меди



При этом ЭДС гальванического элемента равна разности восстановительных потенциалов катода и анода:

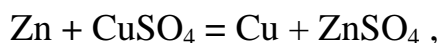
$$\text{ЭДС} = E \text{ катода} - E \text{ анода}.$$

В результате протекания указанных процессов раствор у цинкового электрода обогащается катионами, а раствор у медного электрода обедняется катионами и заряжается отрицательно. Для выравнивания электронейтральности растворов анионы движутся от медного электрода к цинковому и раствор у обоих электронов остаётся нейтральным.

Таким образом, в гальваническом элементе, изображаемом схемой



протекает реакция, которая выражается уравнением



а его ЭДС равна $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$.

Устройства, в которых энергия химической реакции превращается в электрическую, называются химическими источниками тока. К химическим источникам тока относят гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы.

Концентрационный гальванический элемент. Электрический ток может возникать в электрохимических системах, состоящих из одного электрода, но разной концентрации. Такие системы называются *концентрационными*. Электрический ток в цепи такого концентрационного элемента получается за счет выравнивания концентрации ($C_1 < C_2$) в обоих полуэлементах



Примером концентрационной цепи может служить цепь



Так как данный элемент состоит из медного электрода (Cu/Cu^{2+}), а величина E^0 для обоих электродов одинакова, то для ЭДС данного элемента получаем следующее выражение уравнения Нернста:

$$E = E^0_2 - E^0_1 = 0,059 \lg \frac{C_2}{C_1}.$$

Ясно, что ЭДС такого концентрационного гальванического элемента невелика и ток в цепи протекает только до момента выравнивания концентраций раствора в обоих полуэлементах.

Коррозия металлов. Способы защиты от коррозии

Коррозия – самопроизвольный процесс и соответственно протекающий с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

Коррозия приводит к большим потерям в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т. п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15 % от ежегодного их выпуска. Цель борьбы с коррозией – это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии

и разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народнохозяйственное значение.

Ржавление железа на воздухе, образование окалины при высокой температуре, растворение металлов в кислотах – типичные примеры коррозии. В результате коррозии многие свойства металлов ухудшаются: уменьшается прочность и пластичность, возрастает трение между движущимися деталями машин, нарушаются размеры деталей. Различают химическую и электрохимическую коррозию.

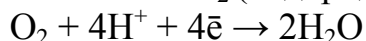
Химическая, коррозия – разрушение металлов путем их окисления в сухих газах, в растворах неэлектролитов. Например, образование окалины на железе при высокой температуре. В этом случае образующиеся на металле оксидные плёнки часто препятствуют дальнейшему окислению, предотвращая дальнейшее проникновение к поверхности металла как газов, так и жидкостей.

Электрохимической коррозией называют разрушение металлов под действием возникающих гальванических пар в присутствии воды или другого электролита. В этом случае наряду с химическим процессом – отдача электронов металлами, протекает и электрический процесс – перенос электронов от одного участка к другому.

Этот вид коррозии подразделяют на отдельные виды: атмосферную, почвенную, коррозию под действием «блуждающего» тока и др.

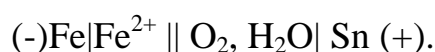
Электрохимическую коррозию вызывают примеси, содержащиеся в металле, или неоднородность его поверхности. В этих случаях при соприкосновении металла с электролитом, которым может быть и влага, адсорбируемая на воздухе, на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. *Анодами* являются частицы металла, *катодами* – примеси и участки металла, имеющие более положительный электродный потенциал. Анод растворяется, а на катоде выделяется водород. В то же время на катоде возможен процесс восстановления кислорода, растворённого в электролите. Следовательно, характер катодного процесса будет зависеть от некоторых условий:

кислая среда: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ (водородная деполяризация),



нейтральная среда: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$ (кислородная деполяризация).

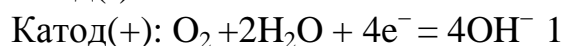
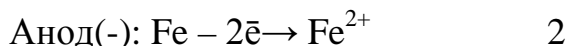
В качестве примера рассмотрим *атмосферную коррозию железа* в контакте с оловом. Взаимодействие металлов с каплей воды, содержащей кислород, приводит к возникновению микрогальванического элемента, схема которого имеет вид



Более активный металл (Fe) окисляется, отдавая электроны атомам меди и переходит в раствор в виде ионов (Fe^{2+}). На катоде протекает кислородная деполяризация.

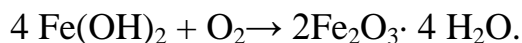
Запишем уравнения реакций анодного и катодного процессов корро-

зии:



Суммарное уравнение процесса $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Далее протекают процессы химической коррозии:



Электрохимическая коррозия может усиливаться при наличии в воде не только растворенного кислорода, но также солей и кислот, которые увеличивают скорость восстановления компонентов среды.

Способы защиты от коррозии. Все методы защиты от коррозии можно условно разделить на две большие группы: *неэлектрохимические* (легирование металлов, защитные покрытия, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование изделий) и *электрохимические* (метод проектов, катодная защита, анодная защита).

Легирование металлов – это эффективный, хотя и дорогой метод повышения коррозионной стойкости металлов, при котором в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, титан, вольфрам и др.

Защитные покрытия – это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

Материалами для *металлических* защитных покрытий могут быть чистые металлы: цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, олово, хром, серебро и их сплавы: бронза, латунь и т. д. По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на *катодные* (например, на стали Cu, Ni, Ag) и *анодные* (цинк на стали). Катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. В случае анодного покрытия защищаемый металл играет роль катода и поэтому не корродирует. Но потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия. Так, покрытие стали оловом в растворе H_2SO_4 – катодное, а в растворе органических кислот – анодное.

Неметаллические защитные покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие таких покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды.

Электрохимический метод защиты основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции (корпус судна, подземный трубопровод), находящейся в среде электролита (морская, почвенная вода), металла с более отрицательным значением электродного потенциала – *протектора*.

Сущность *катодной защиты* заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод (анод) растворяется $\text{Me} - m\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{m+}$, а на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Таким образом, изучение механизма коррозии позволяет разрабатывать разнообразные методы защиты от коррозии, выбор которых определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

Электролиз как электрохимический процесс

Прохождение постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита сопровождается направленным движением его ионов. Катионы притягиваются к катоду и *восстанавливаются*, а анионы – к аноду и *окисляются*.

При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую, иначе говоря, осуществляется процесс, обратный по характеру происходящему в гальваническом элементе. Поэтому при электролизе анод заряжен положительно (А+), а катод – отрицательно (К–).

Электролиз определяют как окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от целого ряда факторов: состава электролитов, концентрации, материала электрода, режима электролиза (температура, сила тока).

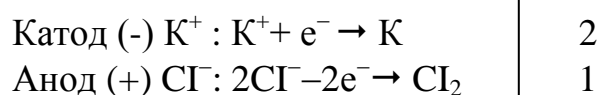
В зависимости от активности материала аноды подразделяют на:

- 1) *активные* – материал анода легко окисляется (например, Fe, Zn, Cu);
- 2) *инертные (пассивные)* – материал анода не окисляется (например, графит, платина, уголь); на инертном аноде окисляются анионы электролита.

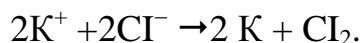
Различают два типа электролиза – электролиз раствора электролита и электролиз расплава электролита.

Электролиз расплава. В качестве примера рассмотрим электролиз расплава хлорида калия. Если в расплав соли KCl погрузить электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы будут направлены двигаться к электродам: катионы K^+ – к катоду, анионы Cl^- – к аноду. На катоде протекает процесс восстановления ионов K^+ , а на аноде – процесс окисления хлорид-ионов Cl^- . Схематически весь процесс можно представить следующим образом:

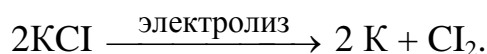




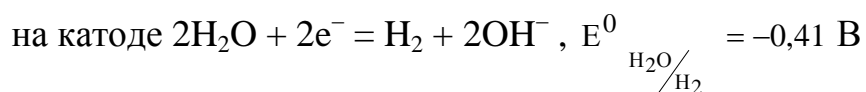
Общее уравнение электролиза



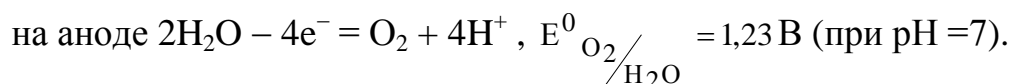
Суммарное уравнение процесса



Электролиз водных растворов электролитов. Электролиз водных растворов электролитов осложняется участием в электродных процессах молекул воды, способных восстанавливаться



и окисляться



Кроме того, на электродах возможна и разрядка продуктов диссоциации воды, ионов H^+ и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой.

Критериями, определяющими преимущества того или иного электрохимического процесса, служат величины окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих равновесных систем. В общем случае:

– на катоде легче всего будут восстанавливаться катионы с *наибольшим* значением электродного потенциала, а

– на аноде легче всего будут окисляться анионы или атомы с *наименьшим* значением электродного потенциала.

Упрощенно эту закономерность для качественного предсказания продуктов электролиза водных растворов электролитов на инертных электродах представляют приведенные ниже правила.

Катодные процессы. На *катоде* восстанавливающийся продукт зависит от значения электродного потенциала металла – чем больше алгебраическая величина электродного потенциала металла, тем легче его ионы восстанавливаются на катоде. Поэтому возможно три варианта (см. таблицу потенциалов):

1) катионы металлов с положительными значениями E^0 (от Cu^{2+} до Au^{3+}) практически полностью восстанавливаются на катоде;

2) катионы металлов с малой величиной стандартного электродного потенциала (от Li^+ до Al^{3+}) не восстанавливаются на катоде, а вместо них

восстанавливаются молекулы воды;

3) катионы металлов, имеющие отрицательные электродные потенциалы, но больше чем у Al^{3+} , при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

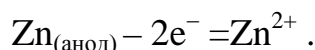
Если электролит содержит катионы различных металлов, то при электролизе восстановление их на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси, содержащей катионы Sn^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , сначала будут восстанавливаться катионы серебра, $E^{0}_{Ag^+/Ag} = 0,8$ В, затем катионы олова $E^{0}_{Sn^{2+}/Sn} = -0,136$ В и, наконец, катионы хрома $E^{0}_{Cr^{3+}/Cr} = -0,744$ В.

Анодные процессы. На *аноде* получающийся продукт зависит как от материала анода, так и от природы окисляющихся ионов – чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала аниона, тем легче он окисляется на аноде.

На *инертном аноде* выделяют два варианта процесса:

В водных растворах		В щелочных растворах
окисляются анионы	не окисляются анионы	окисляются
$R-COO^- < Cl^- < Br^- < I^- < S^{2-}$	$F^- < SO_4^{2-} < NO_3^- < CO_3^{2-} < PO_4^{3-}$,	$4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$
$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$ $2R-COO^- - 2e^- = 2CO_2\uparrow + R-R$	а окисляются молекулы воды $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$	

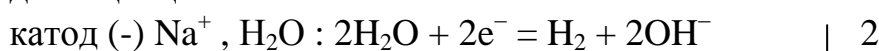
При *активном аноде* (Cu, Ag, Ni, Zn) – анод растворяется, например,



Пример 1. При электролизе водного раствора NaI на катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как $E^{0}_{O_2/H_2O} = -0,41$ В > $E^{0}_{Na^+/Na} = -2,71$ В.

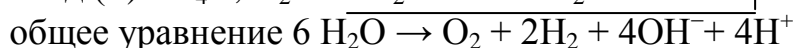
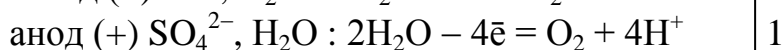
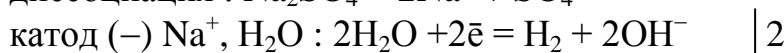
Окисляются же на аноде иодид-ионы, так как $E^{0}_{I_2/2I^-} = 0,536$ < $E^{0}_{O_2/H_2O} = 1,23$ В.

Схематически это можно записать следующим образом:



Суммарное уравнение процесса $2NaI + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 + 2NaOH + I_2$.

Пример 2. Электролиз раствора сульфата натрия с инертными электродами (Pt). Схематически процесс может быть представлен так:



В прикатодном пространстве накапливаются ионы Na^+ и OH^- , т. е. образуется щелочь, а около анода среда становится кислой за счет образования серной кислоты.

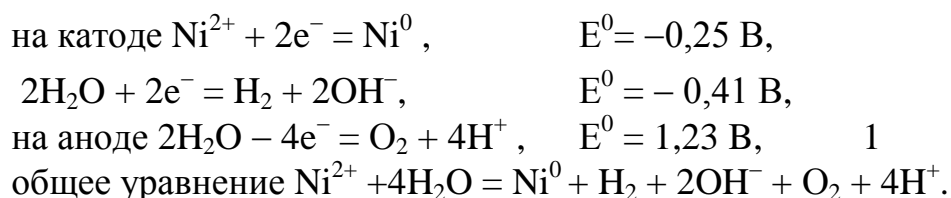
Суммарное уравнение процесса $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2 + 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы OH^- и H^+ образуют воду, тогда $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

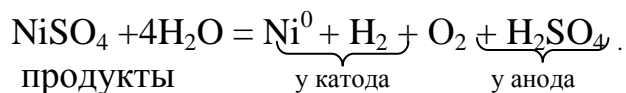
Итак, электролиз водного раствора Na_2SO_4 сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным.

Пример 3. Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата никеля с угольными электродами и активным никелевым.

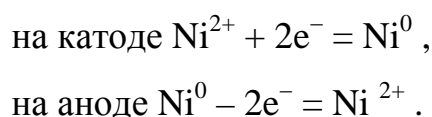
а) При электролизе водного раствора сульфата никеля на катоде одновременно осаждается никель и выделяется водород, так как потенциалы их разряда близки, а на аноде выделяется кислород. Электродные процессы можно описать следующими уравнениями:



Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы 2OH^- и 2H^+ образуют $2\text{H}_2\text{O}$ и тогда суммарное уравнение электролиза будет



б) При электролизе водного раствора сульфата никеля с никелевыми электродами электродные процессы выражают следующими уравнениями:



Таким образом, на катоде осаждается никель, а никелевый анод окисляется, т. е. процесс сводится к переходу никеля с анода на катод.

Количественные соотношения при электролизе. Между количеством выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества существует связь, которая находит отражение в двух законах Фарадея.

Согласно **первому закону Фарадея** масса веществ, выделившихся на электродах при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

Согласно **второму закону Фарадея** при пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электроли-

тов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна их химическим эквивалентам.

Оба закона Фарадея можно выразить общей формулой

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

где m – масса вещества, выделяющегося на электроде, г; $Q (I \cdot t)$ – количество кулонов электричества, прошедшее через раствор; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалентов вещества; F – число Фарадея – количество электричества (96485 Кл), необходимое для выделения на электроде 1 моля эквивалентов вещества.

Электролиз расплава применяют для промышленного получения активных металлов (Na, Mg, Al, Li, Ca, Be, Ti), потенциал выделения которых из растворов более отрицателен, чем потенциал выделения водорода. Электролизом растворов получают и очищают ряд металлов, таких как Cu, Zn, Mn, Ni и др. (гидро- и электрометаллургия). Широко применим электролиз при нанесении металлических покрытий на изделия (гальваностегия), в получении металлических копий с рельефных предметов (гальванопластика), а также в получении различных продуктов (хлора, фтора, едкого натрия и др.) химической промышленности.

Методика и порядок выполнения работы

Электродные процессы чувствительны ко всякого рода загрязнениям, поэтому перед выполнением каждого опыта необходимо тщательно промыть дистиллированной водой электроды, стаканы, электролизер. Нельзя касаться электродов руками, нельзя трогать включенный электролизер.

Опыт 1. Составление медно-цинкового гальванического элемента

Соберите прибор, используя рис. 1. Один стаканчик заполните на 2/3 объема 1 М раствором сульфата цинка $ZnSO_4$, а другой – сульфатом меди $CuSO_4$.

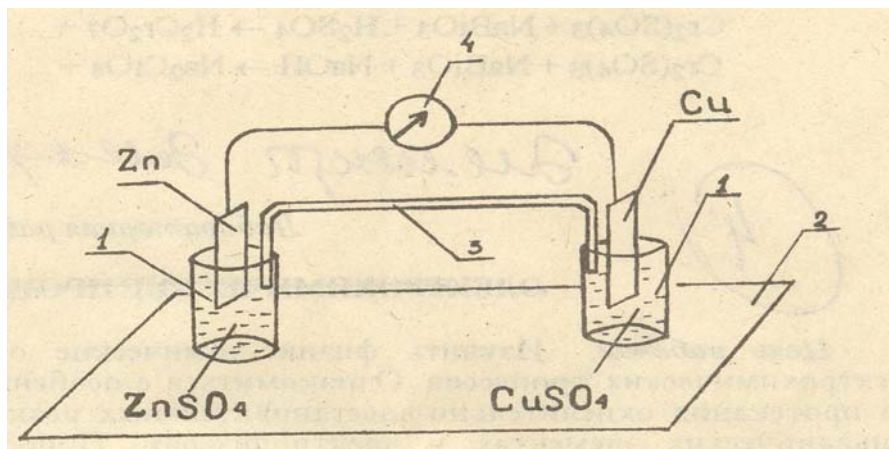


Рис. 1. Гальванический медно-цинковый элемент (Даниэля – Якоби)

Опустите электроды в растворы собственных солей и соедините стаканчики электролитным мостиком. Стрелка гальванометра должна отклониться. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения электродных процессов и вычислите стандартную ЭДС.

Опыт 2. Электролиз с нерастворимым анодом

Электролиз раствора иодида калия.

Соберите прибор, как показано на рис. 2. U-образную трубку заполните на 2/3 объема раствором иодида калия KI .

В катодное пространство добавьте 3–4 капли фенолфталеина. Опустите электроды в электролит (неплотно). Включите электролизер в сеть через выпрямитель и пропускайте ток в течение 10 мин.

Наблюдайте у катода выделение пузырьков газа и окрашивание раствора. Из анодного пространства возьмите пипеткой несколько капель раствора, перенесите в пробирку и добавьте 2–3 капли раствора крахмала.

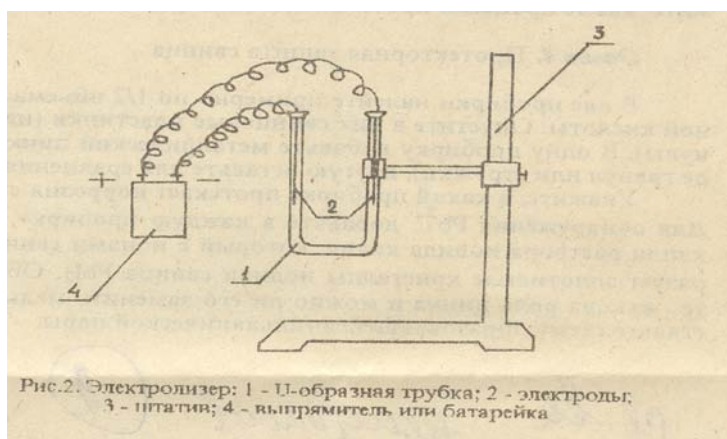


Рис. 2. Электролизер: 1 – U-образная трубка; 2 – электроды; 3 – штатив; 4 – выпрямитель или батарейка

Напишите уравнения катодного и анодного процессов, а также суммарное уравнение электролиза раствора KI.

Промойте электроды. Катод погрузите на 5 мин в 1N раствор серной кислоты, а анод в 5 %-й раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Электроды и стеклянную трубку промойте дистиллированной водой.

Электролиз раствора хлорида олова

Повторите опыт с раствором хлорида олова (II) SnCl_2 . Объясните, что образуется у катода, как доказать выделение хлора у анода, какие процессы протекают на электродах. Напишите уравнения соответствующих реакций. Рассчитайте массу выделившегося олова, если

$$I = 3 \text{ A}, \tau = 10 \text{ мин.}$$

Опыт 3. Электрохимическая коррозия при контакте металлов

В стеклянную трубку, согнутую под углом, налейте 1N раствор серной кислоты. В одно колено введите полоску цинка, а в другое меди, не доводя их до соприкосновения. Объясните, почему водород выделяется только на цинковой пластине. Приведите металлы в соприкосновение. Отметьте, почему водород начал выделяться и на медной пластинке. Составьте схему образовавшейся гальванической пары. Укажите, какие процессы протекают на электродах.

Опыт 4. Протекторная защита свинца

В две пробирки налейте примерно по 1/2 объема уксусной кислоты. Опустите в них свинцовые пластинки (или гранулы). В одну пробирку добавьте металлический цинк (в виде гранул или стружки), другую оставьте для сравнения.

Укажите, в какой пробирке протекает коррозия свинца. Для обнаружения Pb^{2+} добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли раствора иодида калия, который с ионами свинца образует золотистые кристаллы иодида свинца

PbI_2 . Объясните, какова роль цинка и можно ли его заменить медью. Составьте схему образовавшейся гальванической пары.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Объясните, почему полюса электродов при электролизе не совпадают с полюсами электродов гальванического элемента.
2. Объясните процессы, протекающие на катоде и аноде при работе медно-алюминиевого гальванического элемента; при электролизе водного раствора хлорида бария: а) на инертных анодах; б) на медном аноде.
3. Объясните причину отклонения значений электродных потенциалов в концентрационных электродах от их стандартной величины. Докажите расчетом.
4. Объясните, как протекает коррозия металлов с водородной и кислородной деполяризацией.
5. Приведите примеры металлов, которые могут быть анодным и катодным покрытием железных изделий.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6.

СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: ознакомиться с лабораторными способами получения неметаллов и их соединений. Изучить основные химические свойства неметаллов и их соединений.

Краткие теоретические сведения

Общая характеристика неметаллов

Неметаллы в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева представлены р-элементами с общей электронной конфигурацией $ns^2 np^{1-6}$ и двумя s-элементами (H и He).

В периодах слева направо атомные и ионные радиусы неметаллов (по мере увеличения заряда ядра) уменьшаются, при этом энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность в целом возрастают. Характерная неметаллам окислительная активность и неметаллические свойства усиливаются.

В группах радиусы атомов у однотипных ионов в общем увеличиваются, неметаллические свойства ослабевают, а металлические возрастают. При переходе от 2р-элементов к 6р-элементам энергия ионизации уменьшается, так как усиливается экранирование заряда ядер электронами, предшествующими внешним.

На свойства неметаллов и их соединений оказывает влияние как появление новых подуровней на внешней электронной оболочке, так и заполнение подуровней внутренних оболочек. Элементы второго периода В, С, N, O, F резко отличаются от р-элементов нижеследующих периодов. Причина этого заключена в имеющемся у элементов третьего периода свободном d-подуровне, способном принимать р-электроны при их распаривании. Элементы азот, кислород и фтор обладают ярко выраженной способностью участвовать в образовании водородных связей. Элементы третьего и последующих периодов эту способность теряют.

Вдоль периода у неметаллов падает способность к образованию положительных ионов с зарядом, отвечающим номеру группы. Наоборот, способность к образованию отрицательных ионов возрастает.

Элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At, образующие главную подгруппу VII группы Периодической системы, называются *галогенами*. Такое название они получили за способность непосредственно соединяться с металлами, образуя соли. Атомы галогенов имеют структуру внешнего электронного уровня $ns^2 np^5$, поэтому они легко принимают один электрон, образуя отрицательные однозарядные ионы и приобретая при этом устойчивую электронную структуру благородного газа $ns^2 np^6$. Фтор, обладающий самой высокой электроотрицательностью, в своих соединениях всегда находится в степени

окисления -1; остальные галогены проявляют различные степени окисления от -1 до +7. Наименьший радиус атома в подгруппе галогенов у фтора, у остальных галогенов он увеличивается в ряду $F < Cl < Br < I < At$; в таком же порядке уменьшается сродство атомов элементов к электрону, ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность галогенов. Таким образом, наиболее активный галоген – фтор, а наименее активный – астат, у которого наблюдается резкое ослабление неметаллических свойств и появление свойств, характерных для металлов.

К главной подгруппе VI группы Периодической системы относятся кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Первые четыре элемента, имеющие неметаллический характер, иногда объединяют под названием «халькогены», что означает «образующие руды». Последний элемент подгруппы кислорода – радиоактивный полоний – проявляет ярко выраженный металлический характер: по своим химическим свойствам полоний близок к висмуту Bi, соседнему по периоду элементу Периодической системы. Атомы элементов подгруппы кислорода имеют на внешнем уровне по шесть электронов $ns^2 np^4$, легко присоединяют два электрона, приобретая при этом устойчивую электронную структуру благородного газа $ns^2 np^6$ и проявляя степень окисления -2. По величине электроотрицательности кислород уступает только фтору, поэтому в оксиде OF_2 степень окисления кислорода равна +2, в соединениях со всеми другими элементами она равна -2, в пероксидах -1. Степень окисления остальных элементов подгруппы кислорода в соединениях с металлами и с водородом равна, как правило, -2, а в соединениях с неметаллами, например с кислородом, она может иметь значения +4 и +6.

Физические и химические свойства халькогенов закономерно изменяются с увеличением порядковых номеров элементов: увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, понижается окислительная активность нейтральных атомов и усиливаются восстановительные свойства атомов со степенью окисления -2.

Сильнее всего неметаллический характер выражен у кислорода и серы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами. Например, в элементарном состоянии селен существует как в неметаллической, так и в металлической модификациях. Для элементарного теллура металлическая модификация является даже наиболее обычной. Но по своим химическим свойствам и эти два элемента стоят ближе к неметаллам. Их сходство с металлами в химическом отношении проявляется лишь в том, что они могут образовывать соли с сильными кислотами, в которых они находятся в качестве катионов (хотя эти соли малоустойчивы).

К неметаллам V группы Периодической системы относятся азот N, фосфор P, мышьяк As. Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном уровне по пять электронов ($ns^2 np^3$), поэтому они могут присоединять по три электрона, проявляя при этом отрицательную степень окисления -3. Атомы фосфора и мышьяка могут приобретать пять неспаренных электронов за счет перехода s-электрона на d-подуровень внешнего уровня, что позволяет им проявлять в своих соединениях +5. Атом азот не имеет d-подуровня, по-

этому для образования кислородсодержащих соединений, в которых его степень окисления равна +5, он вынужден отдавать один электрон с 2s-подуровня атому кислорода, приобретая заряд +1. Это осуществляется, например, в азотной кислоте. Неметаллические свойства у элементов подгруппы азота выражены слабее, чем у галогенов и халькогенов.

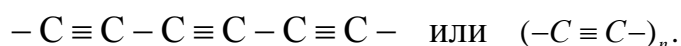
К неметаллам IV группы относятся углерод C и кремний Si. Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном уровне по четыре электрона ($ns^2 np^2$), из них два неспаренных электрона. Имея на внешнем уровне свободные p-орбитали, атомы этих элементов при возбуждении могут приобретать четыре неспаренных электрона за счет электронов s-подуровня. Для углерода и кремния наиболее характерны степени окисления +4 и -4, возможна степень окисления +2.

В виде простых веществ неметаллы не имеют металлического блеска, хрупки в кристаллическом состоянии, многие интенсивно окрашены, электрическая проводимость и теплопроводность их (кроме графита) незначительны, температуры плавления и кипения охватывают широкий диапазон значений (гелий He, $t_{пл} = -271\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении 3 МПа; графит C, $t_{пл} = 3750\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении 12 МПа). Нередко в природе углерод встречается в свободном состоянии в виде алмаза, графита и карбина.

Алмаз – метастабильная модификация углерода, самое твердое из всех природных веществ. Алмаз плохо проводит теплоту и практически не проводит электрический ток. Большая твердость алмаза обусловлена особой структурой атомной кристаллической решетки. Каждый атом углерода в кристаллической решетке алмаза соединен ковалентной связью с четырьмя другими атомами углерода, расположенными в углах правильного тетраэдра.

Графит – устойчивая в обычных условиях аллотропная модификация углерода. Проводит электрический ток, тугоплавок, поэтому его применяют для изготовления электродов и огнеупорных тиглей, мягок. В графите атомы углерода находятся в углах правильных шестиугольников, расположенных в параллельных плоскостях. Расстояние между двумя плоскостями значительное, поэтому связь между ними менее прочна, чем между атомами, лежащими в одной плоскости, и графит расщепляется на тонкие чешуйки. Кристаллическую решетку графита считают переходной между молекулярной и металлической решетками.

Карбин – мелкокристаллический порошок черного цвета. Кристаллы карбина состоят из линейных цепочек углеродных атомов, соединенных чередующимися одинарными и тройными связями:



По твердости карбин превосходит графит, но значительно уступает алмазу. Обладает полупроводниковыми свойствами. При нагревании до $2800\text{ }^\circ\text{C}$ без доступа воздуха превращается в графит.

Сера – твердое кристаллическое вещество желтого цвета. Она существует в трех аллотропических модификациях: *ромбической*, *моноклинной* и *пластической*. Наиболее устойчивой при обычных условиях является ромби-

ческая сера. Моноклинная сера образуется при нагревании ромбической серы выше 96°C ; при охлаждении она снова переходит в ромбическую. Если кипящую серу вылить в холодную воду, то образуется пластическая сера – коричневая тягучая масса, напоминающая сырой каучук; со временем она снова переходит в ромбическую серу.

Фосфор также имеет несколько аллотропных модификаций: белый, красный, черный и др.

Белый фосфор – твердое кристаллическое вещество, светится в темноте, очень ядовит. На воздухе белый фосфор самовоспламеняется, поэтому его хранят под водой.

Красный фосфор – не ядовит, не светится в темноте, воспламеняется при температуре выше 260°C .

Черный фосфор – образуется при нагревании красного фосфора до температуры 220°C под давлением 1000 МПа . Это твердое вещество, проводящее электрический ток, похожее на графит. Черный фосфор воспламеняется при температуре выше 490°C ; он также постепенно переходит в красный фосфор.

Важнейшие соединения неметаллов

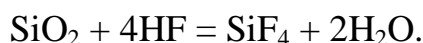
В соединениях неметаллы проявляют как высшую степень окисления, равную номеру группы, так и низшую, отрицательную. Она соответственно равна для С и Si – (-4); N и P – (-3); S и O – (-2); F, Cl, Br, I – (-1). Для неметаллов характерны положительные степени окисления: для углерода +2, +4; кремния +4; азота +1, +2, +3, +4, +5; галогенов (кроме фтора) +1, +3, +4, +5, +7.

Водородные соединения неметаллов. Водные растворы галогенидов водорода – кислоты. Связь в молекулах полярная, причем в ряду HF – HCl – HBr – HI длина связи увеличивается, прочность и полярность ее ослабевают, сила кислот и восстановительная активность в этом ряду возрастают. Подобным образом изменяются свойства водородных соединений VI группы: H_2S , H_2Se , H_2Te – ядовитые газы, очень сильные восстановители. Растворы H_2Se и H_2Te – более сильные кислоты, чем сероводородная кислота. Так изменяются свойства водородных соединений неметаллов по группе.

Водородные соединения неметаллов одного периода также имеют общие закономерности в свойствах. В ряду CH_4 – NH_3 – H_2O – HF степень окисления элементов C, N, O и F увеличивается (-4, -3, -2, -1), длина связи уменьшается от слабо полярной у метана до сильно полярной у фтороводорода HF, поэтому устойчивость соединений растет. Соединения, у которых способность образовывать водородные связи за счет неподеленных электронных пар выражена слабо, как правило, газы (NH_3), с наличием водородных связей – жидкости (H_2O , HF). В ряду PH_3 – H_2S – HCl фосфин обладает очень слабыми основными свойствами, водный раствор H_2S – слабая кислота, HCl – сильная кислота.

Фтороводород, плавиковая кислота. Фтороводород – газ с резким запахом. При $19,9^{\circ}\text{C}$ он переходит в жидкое состояние, а при $-83,1^{\circ}\text{C}$ затвер-

девает. Жидкий фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях. Раствор фтороводорода в воде называется *фтороводородной* или *плавиковой кислотой*. В отличие от других галогеноводородных кислот плавиковая кислота относится к слабым кислотам. Она хорошо реагирует со многими металлами, основными оксидами, основаниями и солями. В присутствии сильных кислот в ней растворяются многие редкие металлы, которые в других кислотах не растворяются (Ti, Zr, Nb, Ta и др.). Плавиковая кислота образует со многими металлами очень прочные комплексные фториды: H_3FeF_6 , H_2TiF_6 , H_3AlF_6 . Натриевая соль Na_3AlF_6 даже в расплаве диссоциирует с образованием иона AlF_3^{3-} . Фтороводород и плавиковая кислота реагируют с диоксидом кремния SiO_2 с образованием летучего фторида кремния:



Хлороводород и соляная кислота. Хлороводород HCl представляет собой бесцветный газ с резким, удушливым запахом. В 1 л воды при 0°C растворяется около 500 л хлороводорода.

Раствор хлороводорода в воде называется *соляной кислотой*. Она реагирует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода, с основными и амфотерными оксидами, основаниями солями.

Насыщенный при комнатной температуре водный раствор хлороводорода может содержать не более 42 % хлороводорода и его плотность не превышает $1,20 \text{ г/см}^3$. Поступающая в продажу соляная кислота содержит 36–37 % хлороводорода и имеет плотность $1,19 \text{ г/см}^3$.

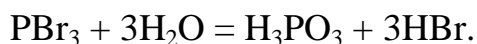
Бромоводород – бесцветный газ с резким запахом ($t_{\text{кип}} = -66,8^\circ\text{C}$). Хорошо растворим в воде.

Химические свойства бромоводород водного раствора – бромоводородной кислоты – аналогичны свойствам хлороводорода и соляной кислоты с той лишь разницей, что бромоводород – более сильный восстановитель.

Из-за легкой окисляемости бромоводород нельзя получить действием концентрированной серной кислоты на бромиды щелочных металлов при нагревании, так как серная кислота окисляет бромиды до свободного брома:

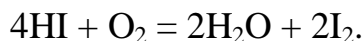


Свободный от брома бромоводород получают взаимодействием трибромид фосфора с водой:



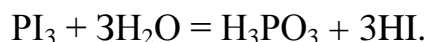
Иодоводород – бесцветный с резким запахом газ, который при $-35,4^\circ\text{C}$ превращается в жидкость, а при $-50,8^\circ\text{C}$ затвердевает. В 1 л воды растворяется около 500 л иодоводорода, образуя иодоводородную кислоту. Она значительно сильнее соляной и даже бромоводородной кислот.

Иодоводородная кислота – очень сильный восстановитель, поэтому окисляется даже кислородом воздуха, вследствие чего раствор ее окрашивается в бурый цвет:

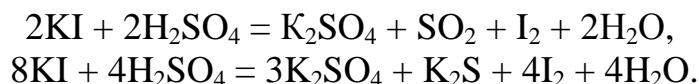


На свету окисление происходит более энергично, чем в темноте, поэтому растворы иодоводородной кислоты хранят в темной стеклянной посуде.

Иодоводород получают действием воды на иодид фосфора (III):

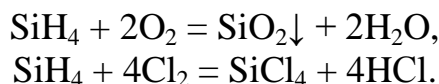


Получить иодоводород действием серной кислоты на иодиды щелочных металлов невозможно, так как почти весь иодид окисляется концентрированной серной кислотой до свободного иода:



Иодоводородная кислота применяется только в лабораторной практике.

Водородные соединения некоторых неметаллов бора (бораны), кремния (силаны), углерода (углеводороды) имеют сложный состав – B_nH_{n+4} , B_nH_{n+6} , $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и др. Гидриды кремния с общей формулой $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ по структуре и по характеру связей похожи на предельные углеводороды, но отличаются меньшим значением n и меньшей прочностью связей Si – Si и SiH. Гидриды неметаллов, как правило, сильные восстановители:



Кислородсодержащие соединения неметаллов

Кислородные соединения углерода и кремния. Оксиды углерода (IV) и кремния (IV) ЭO_2 являются кислотными, соответствующие им гидроксиды $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ – слабыми кислотами.

Диоксид углерода растворяется в воде (0,03 моль/л при 298 К), при этом образуется угольная кислота H_2CO_3 , находящаяся в растворе в виде гидрата $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Она относится к слабым кислотам ($K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$) и существует только в водном растворе. Как двухосновная кислота, H_2CO_3 образует средние и кислые соли. Гидрокарбонаты хорошо растворимы в воде, из средних солей растворимы карбонаты щелочных металлов и аммония.

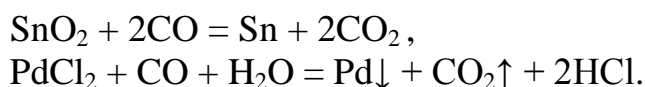
Кремнезем представляет собой полимер состава $(\text{SiO}_2)_n$. Ему соответствует ряд кислот с общей схематической формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

H_2SiO_3 – метакремниевая, $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$ – ортокремниевая). Кислоты, в составе которых атомов кремния два и более, называют поликремниевыми.

В воде хорошо растворимы силикаты только щелочных металлов. При действии минеральных кислот на растворы силикатов получают кремниевые кислоты, метакремниевую H_2SiO_3 и ортокремниевую H_4SiO_4 . Кремниевые кислоты слабее угольной, они выпадают в осадок при действии CO_2 на растворы силикатов.

Карбонаты и силикаты сильно гидролизуются. Это является одной из причин разрушения силикатов в природе.

Оксид углерода (II) CO – прочное соединение с тройной химической связью в молекуле $\text{C} \equiv \text{O}$, сильный восстановитель, используемый в металлургии.



Известен *оксид кремния (II) SiO*, одиночные молекулы которого менее прочны, чем у CO. Проявляет восстановительные свойства, диспропорционирует.

Кислородные соединения азота. Азот образует с кислородом ряд оксидов, отличительной особенностью которых является термодинамическая неустойчивость. Все оксиды азота, кроме N_2O_5 , – газообразные вещества, N_2O_5 – бесцветные кристаллы. Все они могут быть получены из азотной кислоты и ее солей.

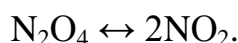
Оксиды азота – N_2O и NO_2 – являются несолеобразующими. Для NO характерна окислительно-восстановительная двойственность. Оксид азота (II) легко окисляется кислородом воздуха до оксида азота (IV):



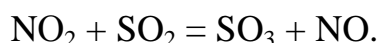
Однако он восстанавливается водородом до элементного азота:



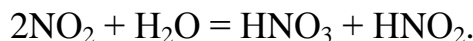
Оксид азота (IV) NO_2 при температурах ниже 25 К полностью переходит в димер N_2O_4 – бесцветное кристаллическое вещество. В интервале температур от 25 до 413 К имеет место равновесие



Оксид азота (IV) – очень сильный окислитель. Многие вещества горят в нем, отнимая кислород, например



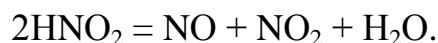
При растворении в воде NO_2 образует азотную и азотистую кислоты:



Соответственно при взаимодействии со щелочами образуются соли – нитраты и нитриты:

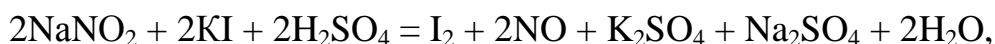


Оксиду азота (III) N_2O_3 соответствует азотистая кислота HNO_2 . Это слабая кислота ($K = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л), существует только в разбавленных водных растворах. При нагревании или концентрировании раствора азотистая кислота разлагается:



Соли азотистой кислоты – *нитриты* – более устойчивы и при обычных температурах не разлагаются.

Поскольку степень окисления азота в нитритах промежуточная (+3), они могут вести себя и как окислители, и как восстановители:



окислитель



восстановитель

Гидроксидом, соответствующим оксиду азота (V) N_2O_5 , является азотная кислота HNO_3 – одно из важнейших неорганических соединений азота. Широко используется в химическом производстве.

Азотная кислота, в особенности концентрированная, – очень сильный окислитель. Из металлов с ней не реагируют лишь Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta. Многие металлы (Al, Fe, Co, Ni, Cr) она пассивирует (очевидно, в результате образования малорастворимой оксидной пленки).

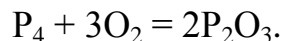
При окислении металлов азотной кислотой обычно получается смесь продуктов ее восстановления, чаще всего преобладают NO и NO_2 . Состав продуктов зависит от природы металла, температуры и концентрации кислоты. Например, активные металлы (Zn, Ca) могут восстанавливать HNO_3 до NH_4NO_3 .

Некоторые неметаллы (S, P, C) также окисляются азотной кислотой, например,



Соли азотной кислоты – нитраты. Все нитраты хорошо растворимы в воде. Водные растворы нитратов не обладают окислительными свойствами, но их расплавы – сильные окислители.

Кислородное соединение фосфора. Оксид фосфора (III) P_2O_3 образуется при медленном окислении белого фосфора кислородом:

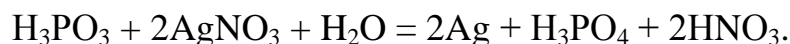


Обычная формула P_2O_3 имеет кристаллическую решетку, образованную молекулами P_4O_6 . Кристаллическая структура P_4O_6 или $(P_2O_3)_2$ определяется тетраэдрическим расположением четырех атомов фосфора в P_4O_6 .

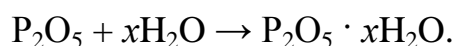
При действии холодной воды на P_2O_3 образуется фосфористая кислота H_3PO_3 :



Молекула H_3PO_3 имеет тетраэдрическое строение (sp^3 – гибридизация атома P). Это двухосновная кислота средней силы, являющаяся сильным восстановителем:

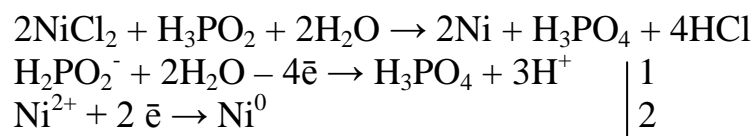


Оксид фосфора (V) P_2O_5 – наиболее стабильный оксид фосфора. В газообразном состоянии оксид фосфора (V) имеет состав P_4O_{10} . Молекулы P_4O_{10} состоят из четырех тетраэдров PO_4^{3-} , каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода. Оксид P_2O_5 интенсивно поглощает воду, поэтому его используют в качестве дегидратирующего средства для осушения газов и органических растворителей:



Гидраты $P_2O_5 \cdot xH_2O$ с разным содержанием воды представляют собой смесь фосфорных кислот. Среди фосфорных кислот, которые содержат фосфор в высшей степени окисления +5, наибольшее значение имеют ортофосфорная кислота H_3PO_4 и полифосфорные кислоты. Многообразие полифосфорных кислот вызвано тем, что тетраэдрические структурные единицы PO_4^{3-} могут различным образом соединяться с соседними единицами PO_4^{3-} . Соединения двух тетраэдров PO_4^{3-} посредством обобществления одного атома кислорода отвечает образованию дифосфат-(пирофосфат) иона $P_2O_7^{4-}$ – аниона дифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$. Таким же образом в открытую цепь могут соединяться 3, 4 и большее число тетраэдров. Например, при соединении трех тетраэдров получается трифосфат-анион трифосфорной кислоты $H_5P_3O_{10}$, которая не выделена в свободном виде. Кислоты такого типа с открытой цепью называют полифосфорными.

Ортофосфорная кислота в безводном состоянии представляет собой белые кристаллы. Эта кислота средней силы ($K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$). Пространственная структура ортофосфорной кислоты – тетраэдр. Обезвоживание H_3PO_4 приводит к получению дифосфорной (пирофосфорной) кислоты $H_4P_2O_7$. В свободном состоянии она представляет собой твердое вещество. Это более сильная кислота, чем H_3PO_4 ($K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$). Известна фосфорноватистая кислота H_3PO_2 ($K = 10^{-2}$), являющаяся одноосновной, сильным восстановителем (используется для никелирования):



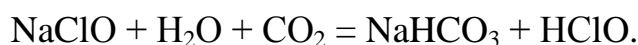
Кислородные кислоты хлора и их соли. Среди кислородных соединений галогенов наибольшее значение для практического применения имеют кислородные кислоты хлора и их соли. Кислородные кислоты хлора значительно менее устойчивы, чем их соли.

Кислота состава $HOCl$, где атомы хлора проявляют степень окисления +1, в свободном состоянии не выделена. Она называется гипохлористой (хлорноватистой), а соли ее – *гипохлоритами*. Хлорноватистая кислота получается при взаимодействии хлора с водой:

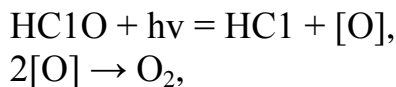


Реакция гидролиза хлора является обратимой и сильно смещена влево.

Кислота $HOCl$ настолько слабая ($K = 4 \cdot 10^{-8}$), что даже угольной кислотой вытесняется из растворов гипохлоритов:



Хлорноватистая кислота нестойка и даже в водном растворе распадается под действием света. Механизм распада можно представить в виде двух стадий:



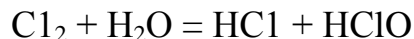
где $[O]$ – монокислород, активная форма кислорода.

Хлорноватистая кислота является очень сильным окислителем, более сильным, чем газообразный Cl_2 .

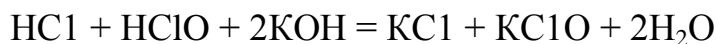
Сила кислородсодержащих кислот в ряду $HOCl$ – $HOBr$ – HOI уменьшается вследствие роста радиуса атомов галогенов в этом ряду, что сопровождается ослаблением ковалентной связи O – $Г$.

Окислительные свойства НГО в ряду от Cl к I также уменьшаются, а относительная устойчивость возрастает.

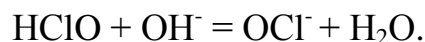
Если к хлорной воде добавить щелочь, то равновесие гидролиза хлора



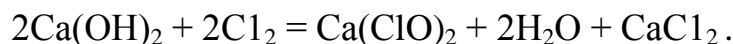
сместится вправо (принцип Ле Шателье) вследствие нейтрализации хлорноватистой и соляной кислот:



или в ионном виде

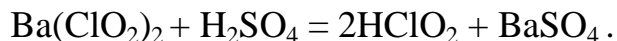


Действуя хлором на гидроксид кальция, получают смесь, называемую белильной или хлорной известью:



Ее можно рассматривать как смешанную соль соляной и хлорноватистой кислот.

Кислородсодержащая кислота HClO_2 , в которой хлор проявляет степень окисления +3, называется хлористой, а ее соли – хлоритами. Обычно эту кислоту получают действием серной кислоты на хлорит бария:



При нагревании хлорноватистой кислоты легко протекает ее разложение с образованием хлорноватой кислоты HClO_3 :



В молекуле хлорноватой кислоты атом хлора проявляет степень окисления +5. Соли хлорноватой кислоты называются хлоратами. Если не на холоду, а через горячий раствор щелочи, например KOH , пропускать хлор, то вместо KClO образуется KClO_3 :

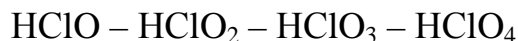


Хлорноватая кислота в свободном состоянии не выделена, но в отличие от HClO и HClO_2 известны ее концентрированные растворы (до 40 %). Хлорноватая кислота является сильной кислотой. По окислительной активности HClO_3 уступает HClO_2 . В больших количествах соли хлораты токсичны.

Перхлорная (хлорная) кислота HClO_4 – бесцветная жидкость, способная взрываться, но ее водные растворы вполне устойчивы. Перхлорная кислота – самая сильная из всех известных кислот.

Сравнивая свойства кислородных кислот хлора, можно сделать следующие выводы.

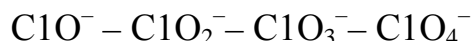
- По мере увеличения степени окисления хлора в ряду



сила кислот увеличивается.

Такой характер изменения кислотных свойств объясняется тем, что по мере увеличения числа атомов кислорода в ряду $\text{HO}-\text{Cl}$, $\text{HO}-\text{ClO}$, $\text{HO}-\text{ClO}_2$, $\text{HO}-\text{ClO}_3$ прочность связи $\text{O}-\text{H}$ ослабевает. Резкое возрастание силы кислот с увеличением числа атомов кислорода (увеличение числа связей $\text{Cl}-\text{O}$) можно объяснить оттягиванием электронной плотности от связи $\text{H}-\text{O}$ на связь $\text{Cl}-\text{O}$.

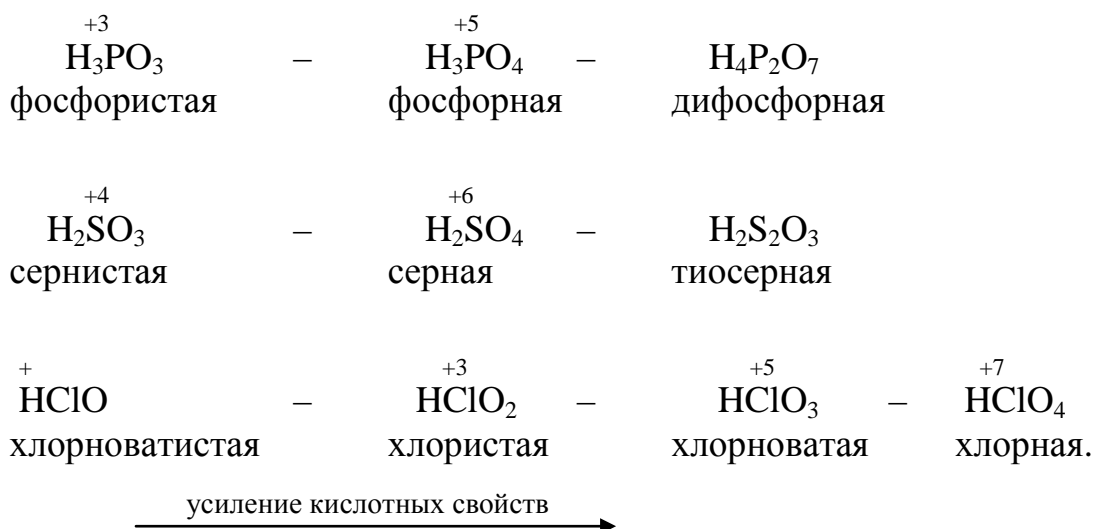
• Сравнение окислительных свойств кислородных кислот хлора показывает, что в ряду анионов



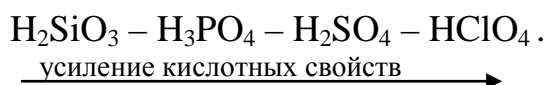
уменьшается окислительная способность.

Такой характер изменения окислительной активности можно объяснить повышением устойчивости в указанном ряду анионов, обусловленной увеличением числа электронов, принимающих участие в образовании σ - и π -связей.

Таким образом, соответствующие оксидам кислоты различаются по силе. С ростом степени окисления кислотообразующего элемента усиливаются кислотные свойства



Для элементов одного периода сила кислот слева направо по периоду возрастает, а по группе сверху вниз уменьшается:



Методика и порядок выполнения работы

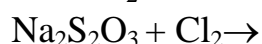
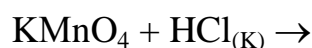
Все галогены очень токсичны, вдыхание их даже в малых дозах вызывает раздражение дыхательных путей и слизистой оболочки горла и носа. Остатки после опытов с получением и использованием галогенов сливайте в раствор тиосульфата натрия (антихлор), который находится в кристаллизаторе под тягой. Сероводород ядовит. Азотная кислота на воздухе дымит, так как пары ее образуют с влагой воздуха капли тумана. При разложении HNO_3 _(конц) выделяется газ диоксид азота NO_2 , обладающий характерным запахом, ядовит. Раствор аммиака – легколетучее вещество с резким запахом.

Все опыты с ядовитыми и резкопахнущими веществами следует проводить в вытяжном шкафу. Отработанные растворы в раковину не сливать! Осторожно обращаться с концентрированными растворами кислот и щелочей. Выполняя опыт, нужно пользоваться растворами указанной концентрации и соблюдать рекомендуемую в инструкции дозировку.

Вариант 1

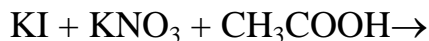
Опыт 1. Получение хлора

В пробирку внесите на кончике микрошпателя перманганат калия KMnO_4 и добавьте 2–4 капли концентрированного раствора HCl . Отметьте цвет образующегося газа и испытайте его действие на фильтровальной бумаге, смоченной раствором иодида калия KI . Объясните, что происходит и почему. Вылейте содержимое пробирки в раствор антихлора ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), ополосните пробирку этим раствором, затем помойте водой. Напишите уравнения реакций



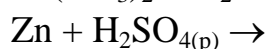
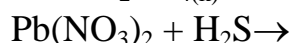
Опыт 2. Восстановительные свойства галогенид ионов

В пробирку с 5 каплями раствора иодида калия KI добавьте 2–3 капли раствора уксусной кислоты CH_3COOH , затем 2–3 капли раствора нитрата калия KNO_3 . Отметьте, как изменяется цвет раствора. Напишите уравнение реакции



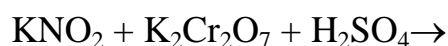
Опыт 3. Окислительные свойства серной кислоты

В пробирку с одной гранулой металлического цинка добавьте 4–5 капель концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте содержимое пробирки. Поднесите к ее отверстию бумагу, смоченную раствором нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Объясните, что происходит в этом случае, какой газ выделяется. Напишите уравнения всех протекающих реакций. Сравните окислительные свойства концентрированной и разбавленной серной кислоты:

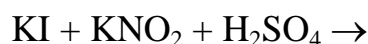


Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства нитрита калия

а) К 5–6 каплям нитрита калия KNO_2 прибавьте 3–4 капли дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, затем 4–5 капель разбавленной серной кислоты. Смесь слегка подогрейте. Напишите уравнение реакции



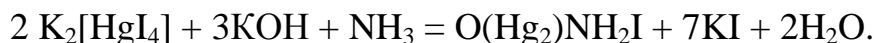
б) К 4–5 каплям иодида калия KI , подкисленного 2–3 каплями разбавленной серной кислоты, прилейте 4–5 капель нитрита калия KNO_2 , крахмала и хорошо взболтайте. Объясните, что происходит. Напишите уравнение реакции



Сделайте вывод о свойствах нитритов.

Опыт 5. Качественная реакция на ион NH_4^+

В пробирку с 3–4 каплями аммиака добавьте 2 капли раствора щелочи KOH и 2–3 капли реактива Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. В присутствии аммиака в растворе образуется красно-бурый осадок:



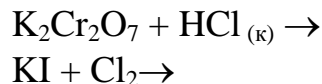
Это наиболее чувствительная реакция на NH_4^+ -ион.

Вариант 2

Опыт 1. Получение хлора

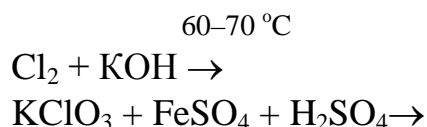
В пробирку внесите на кончике микрошпателя дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и добавьте 3–4 капли концентрированной HCl . Если реакция протекает мед-

ленно, содержимое пробирки осторожно нагрейте. Отметьте цвет образующегося газа и испытайте его действие на фильтровальной бумаге, смоченной раствором иодида калия KI. Объясните, что происходит и почему. Вылейте содержимое пробирки в раствор антихлор, ополосните пробирку этим же раствором. Напишите уравнения реакций



Опыт 2. Кислородные соединения галогенов

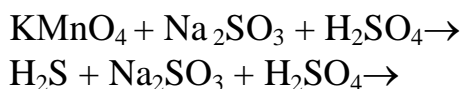
В пробирку, заполненную на 2/3 объема раствором NaOH и помещенную в стакан (50 мл) с горячей водой, в течение 2 мин пропускайте ток хлора из хлоратора. В другую пробирку внесите 4 капли раствора сульфата железа (II) FeSO₄, 2 капли раствора серной кислоты и по каплям добавляйте свежеприготовленный хлорат калия KClO₃. Отметьте, что наблюдается. Напишите уравнения реакций



Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства сульфита натрия Na₂SO₃

К 3–4 каплям перманганата калия KMnO₄, подкисленного раствором серной кислоты, добавьте раствор сульфита натрия Na₂SO₃ до изменения окраски окислителя.

Возьмите на кончике микрошпателя сульфита натрия Na₂SO₃, растворите его в 5–6 каплях воды, подкислите раствором серной кислоты, добавьте 6–8 капель сероводородной воды H₂S. Напишите уравнения реакций

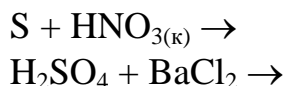


Сделайте вывод о свойствах сульфита натрия.

Опыт 4. Восстановительные свойства серы

В пробирку с 5–6 каплями концентрированной азотной кислоты HNO₃ поместите небольшой кусочек серы (под тягой!). Пробирку с содержимым нагрейте до появления бурого газа – NO₂.

Несколько капель оставшегося раствора поместите в чистую пробирку, добавьте в нее 2–5 капель дистиллированной воды и столько же хлорида бария BaCl₂. Объясните, что представляет собой выпавший осадок. Напишите уравнения реакций



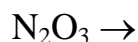
Опыт 5. Окислительные свойства нитратов

Несколько кристаллов нитрата натрия KNO_3 растворите в 5 каплях воды, добавьте 3–4 капли раствора щелочи KOH и 2–3 микрошпателя порошка цинка. Нагрейте раствор до кипения (под тягой!). Осторожно по запаху определите, какой газ выделяется при реакции. Напишите уравнение реакции



Опыт 6. Получение оксида азота (III) и его разложение

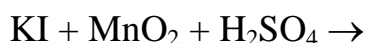
Внесите в пробирку 3–4 капли раствора нитрита калия KNO_2 (насыщенного) и добавьте 1 каплю раствора серной кислоты. Отметьте появление в растворе голубой окраски N_2O_3 , объясните образование над раствором бурого газа. Напишите уравнения реакции образования N_2O_3 и разложения его (диспропорционирование) на NO_2 и NO :



Вариант 3

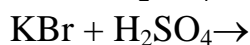
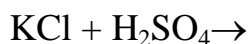
Опыт 1. Получение йода

В сухом тигле смешайте небольшие равные количества (на кончике микрошпателя) кристаллического иодида калия KI и оксида марганца (IV) MnO_2 . К полученной смеси осторожно добавьте 3–4 капли концентрированной серной кислоты. Накройте тигель стеклом, положив под него фильтровальную бумагу, смоченную водой, и 3–4 мин подержите на плитке. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции



Опыт 2. Сравнение восстановительных свойств ионов галогенов

Поместите в три пробирки по 1 микрошпателю солей: хлорида калия KCl , бромид калия KBr , иодида калия KI , по 3–4 капли концентрированной серной кислоты. Используя фильтровальную бумагу, смоченную раствором иодида калия KI , установите, будет ли выделяться в первой пробирке Cl_2 . Напишите уравнения реакций



Учитывая, что во второй пробирке выделяется SO_2 , а в третьей H_2S , укажите, как изменяются восстановительные свойства в подгруппе галогенов.

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства тиосульфата натрия
К 6–8 каплям тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ добавьте по каплям хлорную воду $\text{Cl}_2 \cdot \text{aq}$ (под тягой!). Объясните, что происходит. Напишите два уравнения реакции, при избытке насыщенного раствора хлорной воды и при избытке насыщенного раствора тиосульфата натрия:



Объясните, почему тиосульфат натрия принято называть “антихлором”, и какие свойства (окислительные или восстановительные) преобладают у тиосульфата натрия.

Опыт 4. Кислотные свойства сернистой кислоты

Определите окраску лакмуса в растворе сернистой кислоты H_2SO_3 . Напишите уравнения электролитической диссоциации H_2SO_3 по 1-й и 2-й ступени. Запишите формулы сульфита и гидросульфита бария.

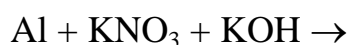
Опыт 5. Термическая устойчивость нитратов

Поместите в сухую пробирку 2–3 кристаллика нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и прокалите его на плитке. Отметьте цвет выделяющегося газа и оставшегося прокаленного вещества. Напишите уравнение реакции



Опыт 6. Получение аммиака

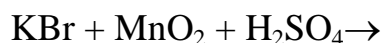
В тигель поместите 5–6 капель раствора нитрата калия KNO_3 и концентрированного раствора щелочи KOH . Добавьте 2–3 микрошпателя порошка алюминия или магния. Поставьте тигель на плитку и осторожно нагрейте (не кипятить). В пары над тиглем внесите влажную лакмусовую бумажку. По изменению окраски и запаху (осторожно) убедитесь в выделении аммиака. Напишите уравнение реакции



Вариант 4

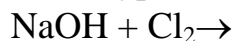
Опыт 1. Получение брома

В пробирку внесите на кончике микрошпателя бромид калия KBr и 1 микрошпатель оксида марганца (IV) MnO_2 , добавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдайте выделение паров брома красно-бурого цвета. Вылейте содержимое пробирки в раствор антихлора, ополосните пробирку этим же раствором. Напишите уравнение реакции



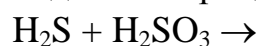
Опыт 2. Кислородные соединения галогенов

Через пробирку, заполненную водой на 2/3 объема раствором щелочи и помещенную в стакан (50 мл) с холодной водой, в течение 2–3 мин пропускайте ток хлора из хлоратора. В чистую пробирку внесите 6 капель раствора сульфата железа (II) FeSO_4 , 4 капли раствора щелочи NaOH и по каплям добавьте свежеприготовленный раствор гипохлорита натрия NaClO . Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнения реакций



Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства сернистой кислоты

В две пробирки поместите по 5–6 капель сероводородной воды H_2S , иодной воды $\text{I}_2 \cdot \text{aq}$. В каждую из них прибавьте по несколько капель сернистой кислоты H_2SO_3 (под тягой!). Обратите внимание на происходящие в растворах изменения. Напишите уравнения реакций и укажите роль сернистой кислоты в данных процессах:



Опыт 4. Восстановительные свойства сероводорода

К 3–4 каплям дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой H_2SO_4 , прилейте 6–8 капель сероводородной воды H_2S . Отметьте изменение окраски и помутнение раствора. Напишите уравнение реакции



Опыт 5. Свойства нитритов

К 3–4 каплям бромной воды $\text{Br}_2 \cdot \text{aq}$ прилейте по каплям раствор нитрита натрия NaNO_2 до обесцвечивания. Объясните, что происходит. Напишите уравнение реакции



Опыт 6. Окислительные свойства азотной кислоты

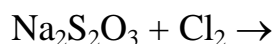
В две пробирки с медной и магниевой стружкой прилейте раствор азотной кислоты HNO_3 . Пробирку с медью слегка нагрейте. Опишите, что наблюдается. Добавьте в пробирку с магнием несколько капель реактива Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (качественная реакция на ион NH_4^+). Выпадает красно-бурый осадок, что свидетельствует о наличии NH_4NO_3 . Напишите уравнения реакций



Вариант 5

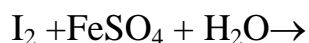
Опыт 1. Получение хлора

В пробирку внесите на кончике микрошпателя оксид свинца (IV) PbO_2 и добавьте 4–5 капель концентрированной соляной кислоты. Отметьте цвет образующегося газа, испытайте его действие на фильтровальной бумаге, смоченной раствором иодида калия KI . Опишите, что происходит. Вылейте содержимое пробирки в раствор “антихлор”, ополосните пробирку этим же раствором. Напишите уравнение реакции



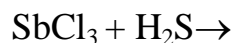
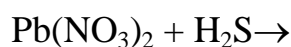
Опыт 2. Окислительные свойства галогенов и их сравнительная активность

В две пробирки внесите по 3–5 капель хлорной $Cl_2 \cdot aq$ и иодной $I_2 \cdot aq$ воды, добавьте в каждую пробирку на кончике микрошпателя соль Мора ($FeSO_4$) и по 2 капли роданида аммония NH_4CNS (реактив на ион $Fe(3+)$). Опишите, что наблюдается, и в обеих ли пробирках произошло окисление $Fe(2+)$. Сравните величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Объясните, в каком случае реакция окисления $FeSO_4$ невозможна и подтверждается ли это опытом. Напишите уравнения реакций



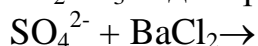
Опыт 3. Получение сульфидов

В одну пробирку поместите 4–5 капель раствора нитрата свинца (II) $Pb(NO_3)_2$, в другую – столько же раствора хлорида сурьмы (III) $SbCl_3$. Прилейте в обе пробирки по 3–4 капли сероводородной воды H_2S . Обратите внимание на цвет выпавших осадков. Приведите значения ПР этих солей. Закончите уравнения обменных реакций



Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства сульфитов

В чистый тигель поместите на кончике микрошпателя сульфит натрия Na_2SO_3 ; нагрейте на плитке в течение 4–5 мин. Охладите тигель и содержимое его растворите в 8–10 каплях воды. Полученный раствор разделите пополам в две пробирки. В одной с помощью нитрата свинца (II) $Pb(NO_3)_2$ докажете наличие сульфид-иона, а в другой с помощью хлорида бария $BaCl_2$ – сульфат-ионов. Напишите уравнения реакций



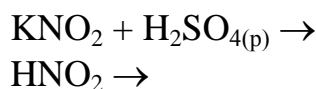
Опыт 5. Окислительные свойства азотной кислоты

Внесите в пробирку 3–5 капель азотной кислоты и маленький кусочек алюминия. Подогрейте пробирку. Осторожно по запаху определите, какой газ выделяется. Напишите уравнение реакции



Опыт 6. Диспропорционирование азотистой кислоты

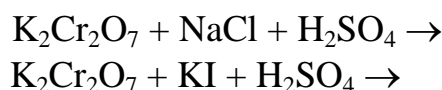
К 4–5 каплям раствора нитрита калия KNO_2 прилейте по каплям разбавленной серной кислоты. Обратите внимание на цвет раствора и выделение газа. Напишите уравнения реакций



Вариант 6

Опыт 1. Сравнение восстановительных свойств ионов галогенид-ионов

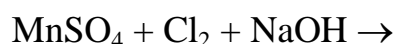
В две пробирки внесите по 5–6 капель раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкислите разбавленной серной кислотой (2–3 капли). В первую пробирку прибавьте 5–6 капель хлорида натрия NaCl , во вторую – иодида калия KI , растворы перемешайте стеклянной палочкой. Отметьте, в каком случае восстановление дихромата калия не произошло. Напишите уравнения реакций



Сравните величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Сделайте вывод о восстановительных свойствах ионов Cl^- и I^- .

Опыт 2. Окислительные свойства галогенов

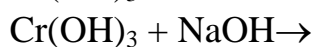
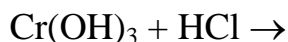
К 5–6 каплям раствора сульфата марганца (II) MnSO_4 , добавьте столько же капель хлорной воды $\text{Cl}_2 \cdot \text{aq}$ и 2–3 капли раствора щелочи NaOH . Отметьте цвет образовавшегося осадка MnO_2 . Напишите уравнение реакции



Опыт 3. Полный гидролиз соли сероводородной кислоты

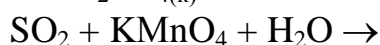
К 5–6 каплям раствора сульфата хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ прибавьте несколько капель сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Обратите внимание на образование осадка гидроксида хрома (III). Проверьте отношение полученного осадка

гидроксида хрома (III) к кислотам и щелочам, предварительно разделив его в две пробирки. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде



Опыт 4. Окислительные свойства серной кислоты

В пробирку с 1–3 мелкими кусочками серы добавьте 5–6 капель концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте. Поднесите к отверстию пробирки бумажку, смоченную раствором перманганата калия KMnO_4 . Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций



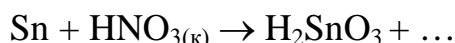
Опыт 5. Восстановительные свойства аммиака

Внесите в пробирку 5–6 капель раствора йодной воды I_2 . аq и 3–4 капли раствора аммиака. Обратите внимание на изменение окраски йодной воды. Напишите уравнение реакции



Опыт 6. Окислительные свойства азотной кислоты

Внесите в пробирку маленький кусочек олова и 5–6 капель концентрированной азотной кислоты HNO_3 . Осторожно нагрейте пробирку. Отметьте наблюдаемые явления. Напишите уравнение реакции



Контрольные вопросы и упражнения

1. Как изменяются энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность неметаллов по периодам и группам Периодической системы Д. И. Менделеева?
2. Каковы особенности фтора? В чем причина аномальных свойств фтора среди галогенов?
3. Рассмотрите, как изменяется сила кислородсодержащих кислот по периодам и группам.
4. Что называется хлорной водой? Чем обусловлено бактерицидное и отбеливающее действие хлорной воды?
5. Объясните, как меняется сила кислот $\text{H}\Gamma$ в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА S-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучить характерные химические свойства S-металлов и их соединений.

Краткие теоретические сведения

Общая характеристика s-металлов

s-металлы составляют IA и IIA подгруппы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Шесть металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) называют щелочными, так как их гидроксиды хорошо растворимы в воде и полностью диссоциируют на ионы. Подгруппу IIA образуют элементы Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Ввиду большого сходства Ca, Sr и Ba со щелочными металлами IA подгруппы их часто называют щелочно-земельными металлами. Франций, завершающий IA группу, и радий, завершающий IIA группу, являются радиоактивными.

На предпоследнем уровне у атомов Li и Be два электрона, а у остальных элементов – восемь, что является причиной заметного отличия свойств лития от остальных щелочных металлов, а бериллия – от магния и щелочно-земельных металлов. Атомы s-металлов – сильные восстановители. В пределах подгруппы от Li к Fr и от Be к Ra происходит увеличение радиусов атомов, уменьшение энергии ионизации и, следовательно, повышение их восстановительной активности.

Степень окисления щелочных металлов во всех соединениях +1, а бериллия, магния и щелочноземельных +2.

Распространение в природе и получение. Самым распространённым элементом в земной коре среди щелочных металлов является Na (2,5 масс. %), среди щелочноземельных – Ca (2,96 масс. %), наименее соответственно Cs ($3,7 \cdot 10^{-4}$ масс. %) и Be ($6 \cdot 10^{-4}$ масс. %).

Обычно s-металлы находятся в природе в виде соединений:

IA подгруппа	
сильвинит	KCl·NaCl
сильвин	KCl
карналлит	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
галит	NaCl
мирабилит	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O

IIA подгруппа	
флюорит	CaF ₂ ,
кальцит	CaCO ₃ ,
магнезит	MgCO ₃ ,
магнезит	MgCO ₃ ·CaCO ₃ ,
гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O,

Рубидий принадлежит к рассеянным элементам, своих минералов он не образует. Источником для получения Rb и Cs могут быть природные минерализованные воды.

В промышленности s-металлы получают электролизом расплава хлоридов (Li, Na, Be, Mg, Ca) или гидроксидов (K, Na), а также восстановлением в вакууме кальцием из хлоридов (Rb, Cs) или алюминием из оксидов (Sr, Ba).

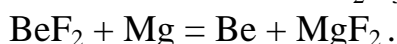
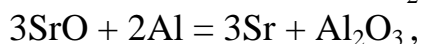
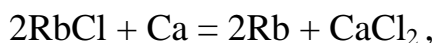
При электролизе расплавов:

на катоде выделяется металл: $Me^+ + e^- = Me$; $Me^{2+} + 2e^- = Me^0$,

на аноде выделяется хлор: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2^0$

или кислород: $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$.

Металлотермическое восстановление протекает по уравнениям



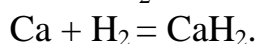
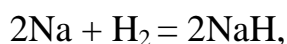
Франций и радий получают путем ядерных реакций.

В связи с высокой химической активностью s-металлов их хранят в герметичной таре под слоем керосина или масла (за исключением Be, Mg).

Химические свойства s-металлов

Отношение к неметаллам. При обычных условиях s-металлы окисляются кислородом воздуха. При этом Rb и Cs воспламеняются при обычных условиях, Na и K – при нагревании, а на поверхности Be и Mg образуются прочные оксидные плёнки BeO и MgO, которые предохраняют их от дальнейшего окисления. Сгорая в кислороде, литий образует оксид – Li₂O, натрий – пероксид Na₂O₂, калий, рубидий и цезий – надпероксиды KO₂, RbO₂, CsO₂, а щелочноземельные металлы – оксиды CaO, SrO, BaO.

Все металлы, за исключением Be, взаимодействуют с водородом, образуя гидриды

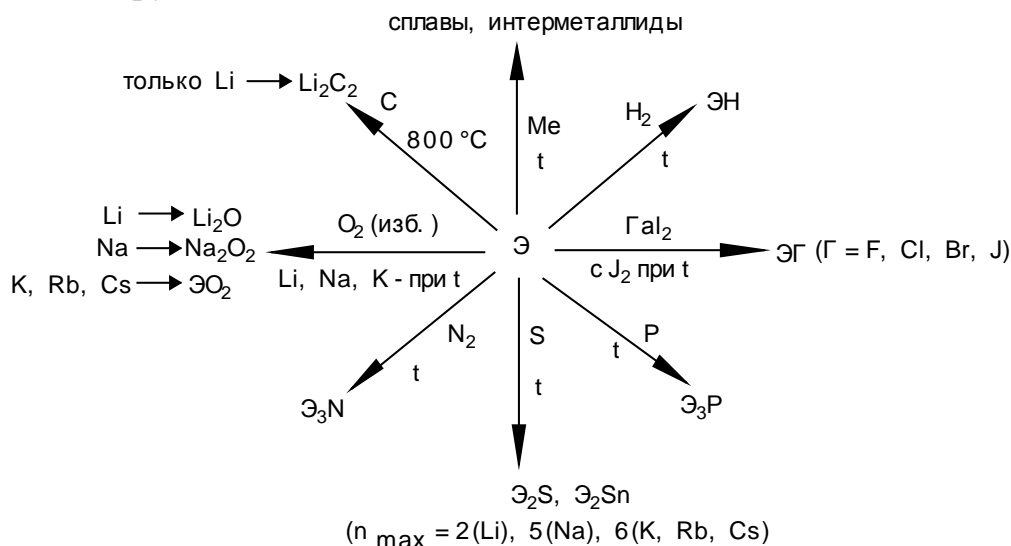


Все s-металлы при нагревании взаимодействуют с неметаллами: галогенами, серой, фосфором и др., образуя соответственно галогениды KCl, сульфиды BaS, фосфиды Na₃P. Известны карбиды стехиометрического состава

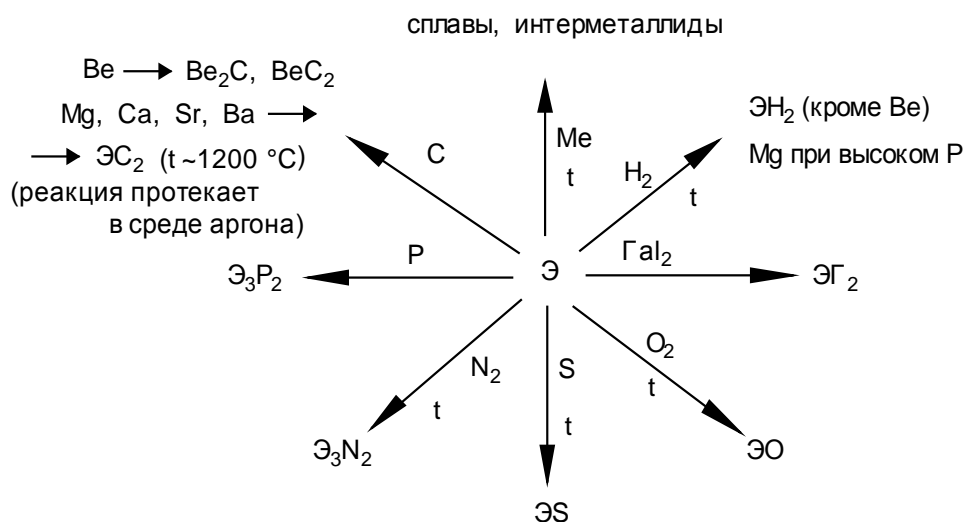
ва: Na_4C , Be_2C и нестехиометрического: BeC_2 , Li_2C_2 , CaC_2 , BaC_2 . С азотом взаимодействуют Li, Be, Mg и щелочноземельные металлы с образованием нитридов Li_3N , Ca_3N_2 .

В целом взаимодействие s-металлов с простыми веществами можно отразить схемами:

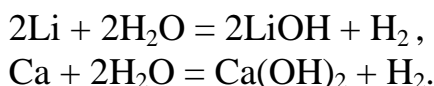
а) металлы IA группы



б) металлы IIА группы

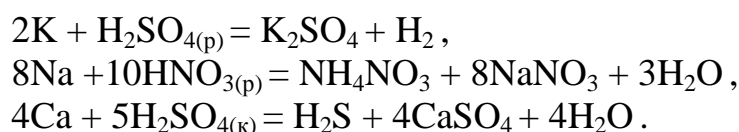


Отношение к воде. В электрохимическом ряду напряжений s-металлы стоят далеко перед водородом и имеют стандартные электродные потенциалы от $-3,05\text{В}$ (Li) до $-1,85\text{В}$ (Be). Наиболее отрицательное значение потенциала среди всех металлов имеет Li, что объясняется малым радиусом его иона Li^+ (0,68 А) и высокой энергией гидратации (506 кДж/моль) в водном растворе. Из положения в ряду напряжений следует, что все металлы взаимодействуют с водой:



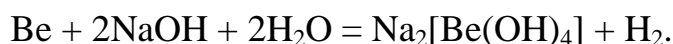
При этом натрий плавится, калий – воспламеняется, рубидий и цезий – взрываются, что объясняется выделением значительного количества тепла ($\Delta H < 0$) и увеличением энтропии ($\Delta S < 0$) при растворении иона Me^+ . В то же время на поверхности бериллия и магния образуется защитная оксидная плёнка, которая предохраняет их от взаимодействия с водой. Однако магний с кипящей водой реагирует, так как в этих условиях оксидная плёнка растворяется.

Отношение к кислотам. Все металлы взаимодействуют с разбавленными и концентрированными кислотами:



Исключение составляют HF, H_3PO_4 и те металлы, фториды и фосфаты которых малорастворимы в воде: LiF, MgF_2 , CaF_2 , Li_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$.

Бериллий пассивируется в холодных концентрированных азотной и серной кислотах, но, являясь амфотерным металлом, взаимодействует со щелочами, образуя бериллаты:

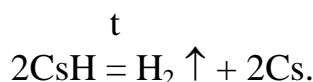


Соединения s-металлов

Гидриды – бесцветные твёрдые вещества, имеющие ионную кристаллическую решётку. Исключение составляет BeH_2 и MgH_2 , которые занимают промежуточное положение между ионными и ковалентными соединениями и являются полимерами $(BeH_2)_n$, $(MgH_2)_n$ за счет водородной связи между мономерами.

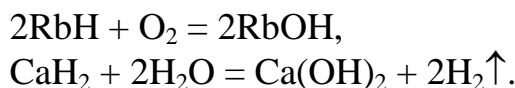
Термическая устойчивость гидридов щелочных металлов уменьшается от LiH к CsH, а среди гидридов щелочноземельных металлов самым устойчивым является CaH_2 .

При нагревании ионных гидридов до температуры их синтеза происходит разложение

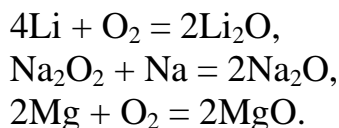


Гидриды содержат анион H^- , определяющий их восстановительные свойства. Химическая (восстановительная) активность ионных гидридов возрастает с увеличением относительной атомной массы металла, т. е. в ряду $LiH \rightarrow CsH$ и $CaH_2 \rightarrow BaH_2$.

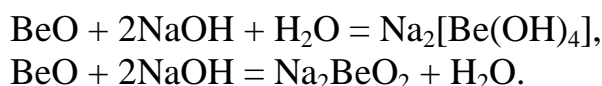
Все ионные гидриды получают при прямом взаимодействии металла с водородом. Являясь восстановителями, гидриды легко окисляются кислородом, водой, галогенами и др.:



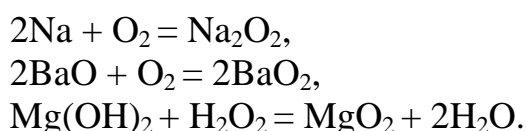
Оксиды – твёрдые, термически устойчивые вещества с ионной кристаллической решёткой, с очень высокими и сравнительно близкими по величинам температурам плавления. Для Be, Mg и щелочноземельных элементов они составляют 2825 °С для MgO и 2650 °С для SrO (кроме BeO). Все оксиды IA группы получают косвенным путём (кроме Li₂O), оксиды металлов IIА группы – непосредственно



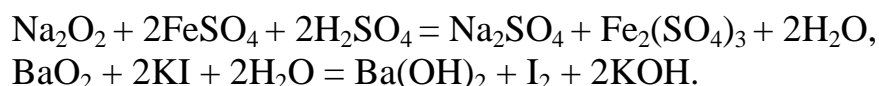
Оксиды практически не проявляют окислительных свойств и не восстанавливаются водородом ($\Delta G > 0$). Все оксиды (за исключением BeO и MgO) энергично взаимодействуют с водой, а также с кислотами. Оксид бериллия проявляет амфотерные свойства и взаимодействует при нагревании с растворами и расплавами щелочей:



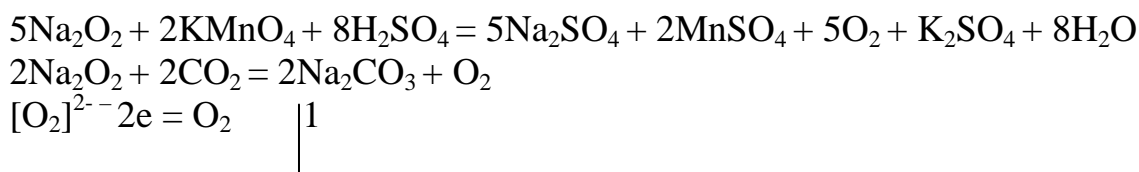
Пероксиды – твёрдые кристаллические вещества, являющиеся солями пероксида водорода H₂O₂. Их получают окислением кислородом металла (Na₂O₂) – для IA группы или оксида (BaO₂) для IIА группы, а также действием пероксида водорода на гидроксиды:

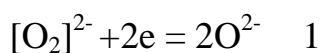


Пероксиды являются сильными окислителями, так как содержат диамагнитный ион [O₂]²⁻, менее устойчивый, чем молекулы O₂.

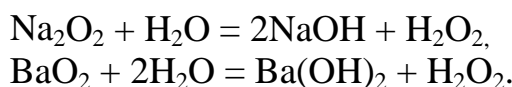


В то же время пероксиды могут проявлять восстановительные свойства и диспропорционировать:

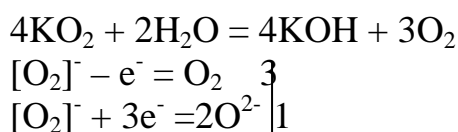




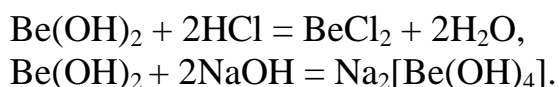
При растворении в воде эти соединения подвергаются практически полному гидролизу, так как кислотные свойства H_2O_2 выражены очень слабо:



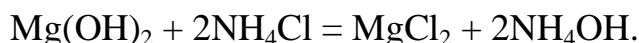
Надпероксиды щелочных металлов – твердые вещества, являются сильными окислителями и разлагаются под действием воды, влажного воздуха, разбавленных кислот с выделением кислорода:



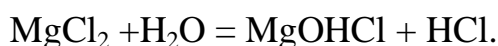
Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – сильные основания, кроме $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$, т. е. в целом основные свойства усиливаются от LiOH к FrOH и от $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Все гидроксиды – твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, за исключением LiOH , $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Они взаимодействуют с кислотами. Гидроксид бериллия амфотерен:



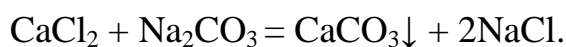
Следует отметить, что гидроксид магния растворяется в воде в присутствии солей аммония вследствие образования более слабого основания – гидроксида аммония:



Соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, а многие соли металлов IIА подгруппы мало растворимы в воде. Соли бериллия и магния в водном растворе подвергаются гидролизу:

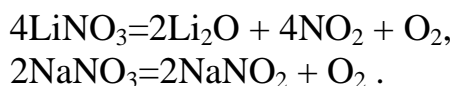


Присутствие в воде ионов магния и кальция в виде гидрокарбонатов обуславливает её временную *жѐсткость*, устраняемую химическим путѐм:



Соли лития и бериллия существенно отличаются по свойствам от солей других s-металлов. Так, кислородсодержащие соли лития при нагревании

разлагаются с образованием оксида, а соли остальных щелочных металлов с образованием солей, например:

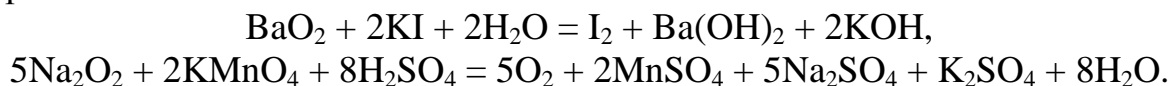


Галогениды бериллия, в отличие от галогенидов магния и щелочноземельных металлов, обладают амфотерными свойствами:



Окислительно-восстановительные свойства соединений s-металлов проявляются в реакциях с участием сильных восстановителей – гидридов и сильных окислителей – пероксидов и надпероксидов.

Пероксиды и надпероксиды проявляют окислительные свойства, но при действии сильных окислителей сами окисляются, могут диспропорционировать:



Применение. Большая часть s-элементов относится к стратегически важным металлам. Литий, бериллий и магний используются при производстве специальных сплавов для авиаракетной и космической промышленности. Легкие магниевые сплавы обладают твердостью стали и высокой коррозионной стойкостью.

Производство лития в мире сильно выросло в последние годы в связи с тем, что его добавка в криолит – глиноземный электролит алюминиевого производства повышает его электропроводимость и позволяет уменьшить удельный расход электроэнергии при производстве алюминия. Кроме того, литий стал широко использоваться в литиевых миниатюрных батарейках для электронных часов и радиоэлектроники.

Соединения s-металлов используются в металлургии, медицине, в производстве удобрений, стекла, огнеупорных материалов.

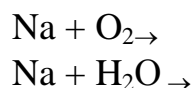
Методика и порядок выполнения работы

Внимание! Из склянки с керосином или вазелиновым маслом щелочные металлы следует брать только пинцетом и резать на фильтровальной бумаге скальпелем. Реакцию с водой проводить в тигле, закрытом стеклом!

Вариант 1

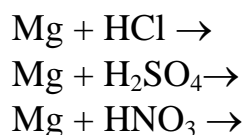
Опыт 1. Взаимодействие натрия с кислородом и водой

Возьмите пинцетом из склянки с керосином кусочек натрия, положите его на фильтровальную бумагу и сделайте надрез скальпелем. Обратите внимание на потускнение блестящей поверхности металла. Налейте в тигель дистиллированной воды, прикройте его стеклом и в отверстие опустите кусочек натрия (величиной со спичечную головку). Объясните, какое вещество образуется в растворе и как это доказать. Установите, какой газ выделяется. Напишите уравнения реакций



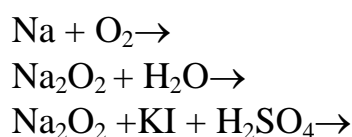
Опыт 2. Взаимодействие магния с кислотами

В три пробирки налейте по 1–2 мл разбавленных растворов соляной, серной и азотной кислот соответственно. Положите в каждую по небольшому кусочку магниевой стружки. Отметьте наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций



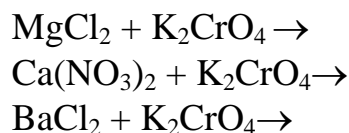
Опыт 3. Получение и свойства пероксида натрия

Кусочек натрия, величиной со спичечную головку, очистите от керосина и поместите в сухой тигель. Нагрейте тигель до сгорания натрия (до превращения его в желтый порошок). Охладите тигель и прилейте в него 10–12 капель дистиллированной воды. Размешайте содержимое палочкой. Полученный раствор разделите на две пробирки. Докажите наличие щелочи в одной из них. Во вторую прилейте 10–12 капель разбавленной серной кислоты и 2–3 капли иодида калия KI. Напишите уравнения реакций



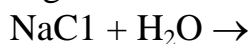
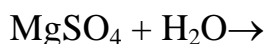
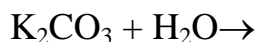
Опыт 4. Получение и свойства хроматов

В три пробирки внесите 3–4 капли солей магния, кальция, бария соответственно. Добавьте в каждую из них по 4–5 капель хромата калия K₂CrO₄. Отметьте, в каких пробирках выпадает осадок, каков его цвет. Приведите значения ПР для CaCrO₄ и BaCrO₄. Отметьте, какая соль наиболее растворима. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах



Опыт 5. Гидролиз солей

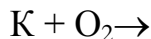
В три пробирки поместите по одному микрошпателю кристаллических карбоната калия K_2CO_3 , сульфата магния $MgSO_4$ и хлорида натрия $NaCl$ соответственно. Прилейте в каждую из них по 2–3 капли дистиллированной воды. Определите рН раствора. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей



Вариант 2

Опыт 1. Взаимодействие калия с кислородом и водой

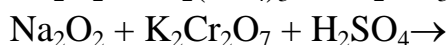
Возьмите пинцетом из склянки с керосином кусочек калия, положите на фильтровальную бумагу и скальпелем сделайте надрез. Обратите внимание на потускнение блестящей поверхности металла. Налейте в тигель воды, прикройте стеклом и в отверстие поместите кусочек калия (величиной со спичечную головку), добавьте фенолфталеин. Установите, какое вещество образуется в растворе и как это доказать. Установите, какой газ выделяется. Напишите уравнения реакций



Опыт 2. Свойства пероксида натрия

Внесите в тигель три микрошпателя пероксида натрия Na_2O_2 , 1–2 капли карбоната натрия Na_2CO_3 и на кончике микрошпателя сульфат хрома $Cr_2(SO_4)_3$. Смесь смешайте стеклянной палочкой и нагрейте до сплавления. Охладите тигель. Прилейте в него 5–10 капель воды, перемешайте содержимое и дайте отстояться. Отметьте цвет раствора.

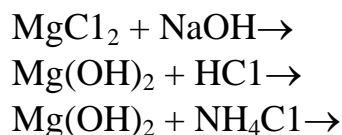
Внесите в пробирку два микрошпателя пероксида натрия, 10–12 капель разбавленной серной кислоты и 3–4 капли дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Объясните, что происходит. Напишите уравнения реакций



Опишите свойства Na_2O_2 .

Опыт 3. Получение и свойства гидроксида магния

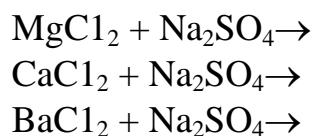
К 3–4 каплям хлорида магния прилейте раствор щелочи до выпадения осадка. Осадок разделите на три пробирки. В одну из них прилейте $NaOH$, в другую – HCl , в третью – хлорид аммония NH_4Cl . Что происходит? Напишите уравнения реакций



Объясните, какими свойствами обладает Mg(OH)_2 , почему он растворяется в NH_4Cl .

Опыт 4. Получение и свойства сульфатов щелочноземельных металлов

В три пробирки внесите по 3–4 капли растворов хлоридов магния MgCl_2 , кальция CaCl_2 и бария BaCl_2 , соответственно. В каждую из них прилейте по 3–4 капли сульфата натрия. Отметьте, в какой пробирке осадок выпадает раньше. Сравните растворимость сульфатов по значениям ПР. Напишите уравнения реакций



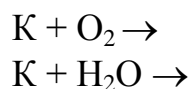
Опыт 5. Гидролиз солей

Исследуйте реакцию среды в растворах следующих солей: K_2SO_4 , MgCl_2 , NaNO_3 . Запишите значения pH. Отметьте, какая соль подвергается гидролизу и почему. Напишите уравнение реакции.

Вариант 3

Опыт 1. Взаимодействие калия с кислородом и водой

Возьмите пинцетом из склянки с керосином кусочек калия, положите на фильтровальную бумагу и сделайте надрез скальпелем. Обратите внимание на потускнение блестящей поверхности металла. Налейте в тигель воды, прикройте стеклом и в отверстие поместите кусочек калия (величиной со спичечную головку), добавьте фенолфталеин. Установите, какое вещество образуется в растворе. Напишите уравнения реакций



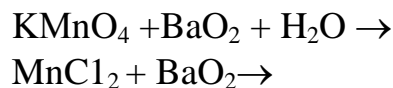
Опыт 2. Малорастворимые соли щелочных металлов

Внесите в пробирку 4–5 капель раствора хлорида лития LiCl и добавьте равный объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Поместите пробирку в нагретую до кипения водяную баню и наблюдайте в начале помутнение, а затем выпадение кристаллов карбоната лития. Напишите уравнение реакции



Опыт 3. Свойства пероксида бария

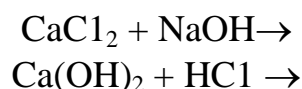
В две пробирки внесите по 1 микрошпателю перманганата калия KMnO_4 и хлорида марганца MnCl_2 соответственно. Растворите их в 6–7 каплях воды. Добавьте в обе пробирки на кончике микрошпателя пероксид бария. Наблюдайте выделение бурого осадка. Составьте уравнения реакций



Отметьте, какими свойствами обладает BaO_2 .

Опыт 4. Свойства гидроксида кальция

В две пробирки внесите по одному микрошпателю соли кальция, растворите ее в 4–6 каплях воды. В каждую из них прилейте 3–4 капли разбавленного раствора NaOH . Наблюдайте выпадение осадка. В одну пробирку добавьте несколько капель NaOH , а в другую несколько капель разбавленного раствора соляной кислоты. Напишите уравнения реакций



Сделайте вывод о свойствах Ca(OH)_2

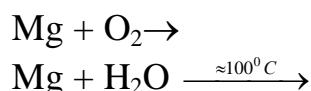
Опыт 5. Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах следующих солей: сульфит натрия Na_2SO_3 , сульфат лития Li_2SO_4 , хлорид калия KCl . Напишите уравнения реакций гидролиза. Запишите значения pH.

4 Вариант

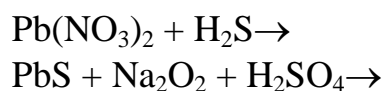
Опыт 1. Взаимодействие магния с кислородом и водой

В пробирку с 2–3 мл воды опустите кусочек магниевой стружки. Обратите внимание на отсутствие реакции при комнатной температуре. Нагрейте пробирку почти до кипения, добавьте фенолфталеин. Установите, какие вещества при этом образуются. Напишите уравнения реакций

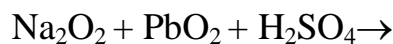


Опыт 2. Свойства пероксида натрия

а) Внесите в пробирку 3–4 капли нитрата свинца $\text{Pb(NO}_3)_2$ и 1–2 капли сероводородной воды H_2S или Na_2S . Наблюдайте, что происходит. Добавьте 1–2 микрошпателя пероксида натрия Na_2O_2 и 6–7 капель серной кислоты (1:1). Наблюдайте изменение цвета осадка вследствие перехода сульфида свинца в белый нерастворимый сульфат. Напишите уравнения реакций



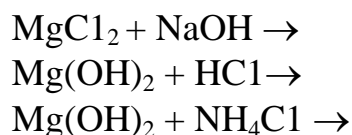
б) Во вторую пробирку внесите два микрошпателя пероксида натрия и 10–12 капель серной кислоты (1:1). Добавьте один микрошпатель PbO_2 . Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнение реакции



Охарактеризуйте свойства пероксида натрия.

Опыт 3. Свойства гидроксида магния

В две пробирки внесите по 3–5 капель раствора соли магния. Прилейте в каждую из них по 2–3 капли раствора NaOH . Обратите внимание на выпадение осадка. В одну пробирку добавьте несколько капель хлорида аммония NH_4Cl , а в другую – раствор соляной кислоты. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций



Опыт 4. Получение малорастворимых солей

В одну пробирку поместите 4–5 капель CaCl_2 , в другую – BaCl_2 . В каждую из них добавьте столько же капель H_2SO_4 . Укажите цвет выпавших осадков. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций их образования. Охарактеризуйте растворимость солей, используя ПР.

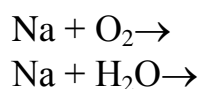
Опыт 5. Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах солей: фосфата натрия Na_3PO_4 , карбоната натрия Na_2CO_3 , сульфата магния MgSO_4 . Составьте уравнения реакций гидролиза. Запишите значения pH.

Вариант 5

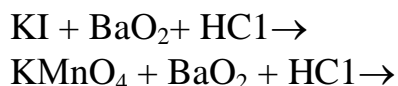
Опыт 1. Взаимодействие натрия с кислородом и водой

Возьмите пинцетом из склянки с керосином кусочек натрия, положите на фильтровальную бумагу и сделайте надрез скальпелем. Обратите внимание на потускнение блестящей поверхности металла. Налейте в тигель воды, прикройте стеклом, в отверстие поместите кусочек натрия (величиной со спичечную головку) и добавьте фенолфталеин. Установите, какое вещество образуется в растворе и какой газ выделяется. Напишите уравнения реакций



Опыт 2. Свойства пероксида бария

В пробирку внесите 4–5 капель иодида калия KI, добавьте 2–3 капли разбавленного раствора соляной кислоты и на кончике микрошпателя пероксид бария BaO₂. Наблюдайте выделение свободного иода. Внесите в другую пробирку 2–3 капли перманганата калия KMnO₄, 2–3 капли разбавленной соляной кислоты и на кончике микрошпателя BaO₂. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций



Охарактеризуйте свойства BaO₂

Опыт 3. Свойства гидроксида магния

В две пробирки внесите по 2–5 капель раствора соли магния и 2–3 капли раствора NaOH. Отметьте, какого цвета выпал осадок. В одну пробирку влейте несколько капель щелочи, а в другую – соляной кислоты. Пронаблюдайте, в какой пробирке осадок растворился. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. Охарактеризуйте свойства Mg(OH)₂.

Опыт 4. Малорастворимые соли щелочных металлов

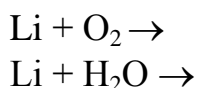
Внесите в пробирку 4–5 капель раствора хлорида лития и добавьте равный объем раствора Na₂CO₃. Поместите раствор в нагретую до кипения водяную баню. Наблюдайте сначала помутнение раствора, а затем выделение мелких кристаллов карбоната лития. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции

**Опыт 5.** Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах следующих солей: гидрокарбонат натрия NaHCO₃, нитрат калия KNO₃, сульфат магния MgSO₄. Напишите уравнения реакций гидролиза. Запишите значения pH.

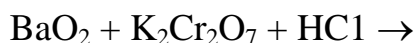
Вариант 6**Опыт 1.** Взаимодействие лития с кислородом и водой

Возьмите пинцетом из склянки с керосином кусочек лития, положите на фильтровальную бумагу и сделайте надрез скальпелем. Обратите внимание на потускнение поверхности металла. Налейте в тигель дистиллированной воды, прикройте его стеклом, в отверстие поместите кусочек лития (величиной со спичечную головку) и добавьте фенолфталеин. Определите, какое вещество образуется в растворе, какой газ выделяется. Напишите уравнения реакций

**Опыт 2.** Свойства пероксида бария

а) В пробирку внесите 2–3 капли тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2–3 капли разбавленного раствора соляной кислоты и один микрошпатель пероксида бария. Обратите внимание на образование свободной серы.

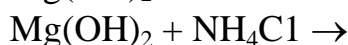
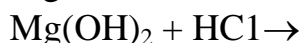
б) В пробирку внесите 2–3 капли раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2–3 капли раствора соляной кислоты и на кончике микрошпателя пероксид бария BaO_2 . Встряхните пробирку. Отметьте, какой газ выделяется. Напишите уравнения реакций



Охарактеризуйте свойства BaO_2 .

Опыт 3. Свойства гидроксида магния

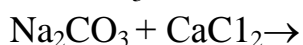
В две пробирки внесите по 3–5 капель раствора соли магния. Прилейте в каждую из них по 2–3 капли раствора NaOH . Обратите внимание на выпадение осадка. В одну пробирку добавьте несколько капель хлорида аммония NH_4Cl , а в другую – раствор соляной кислоты. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций



Опыт 4. Термическое разложение гидрокарбоната натрия

Поместите в тигель 1–2 микрошпателя порошка гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и прокалите содержимое в течение 5–10 мин. Охладите тигель. Растворите содержимое в 6–7 каплях дистиллированной воды. Докажите наличие в растворе ионов $(\text{CO}_3)^{2-}$ действием раствора соли CaCl_2 . Напишите уравнения протекающих реакций

t^0



Опыт 5. Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах солей: ацетат натрия CH_3COONa , сульфат магния MgSO_4 , хлорид натрия NaCl . Запишите значения pH. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза указанных солей. Сделайте вывод по данному опыту.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Как изменяются радиусы и потенциалы ионизации атомов щелочных металлов с ростом порядкового номера элементов? Дайте объяснение наблюдающимся закономерностям на основе электронного строения атомов.

2. Докажите диагональное сходство химических свойств атомов бериллия – алюминия, мотивируя уравнениями реакций.

3. Предложите все возможные способы переходов по следующей схеме: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$.

4. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора KOH в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А?

5. Растворимость $\text{Cd}(\text{OH})_2$ при 18°C составляет $7,8 \cdot 10^{-8}$ г в 100 г воды. Вычислите $\text{p}K_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА P-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучить характерные химические свойства p-металлов. Ознакомиться с лабораторными методами получения соединений p-металлов и исследовать их свойства.

Краткие теоретические сведения

Общая характеристика p-металлов

Из семейства p-элементов к металлам относятся только девять: Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi. Элементы германий и сурьму можно лишь условно рассматривать как металлы, поскольку им характерны многие неметаллические свойства. Указанные p-металлы имеют конфигурацию валентного слоя ... $ns^2 np^{1-3}$, где $n = 3-6$.

Как правило, p-металлы проявляют переменную степень окисления, причем в четных группах она четная, а в нечетных – нечетная. Так, у атомов VA группы Sb и Bi степень окисления +3 и +5. При переходе от IIIA- к VA-группе высшая степень окисления p-металлов становится менее устойчивой, что объясняется увеличением энергетического различия между s- и p-орбиталями внешнего слоя атома и уменьшением возможности участия в образовании химической связи внешних s-электронов.

В подгруппах с ростом порядкового номера устойчивость высшей степени окисления уменьшается. Так, в IIIA-подгруппе характерной степенью окисления атома In является +3, у атома Tl +1; в 4A-подгруппе у атома Sn +4, а у атома Pb +2; в 5A-подгруппе у атома Sb +5, у атома Bi +3. Это также связано с уменьшением возможности участия в образовании химической связи s-электронов.

В отличие от s-, d- и f-металлов, которые проявляют только восстановительные свойства, p-металлы могут являться и окислителями, т. е. проявляют свойства неметаллов. Так, атомы Ge, Sn и Pb имеют низшую степень окисления (-4), атомы Sb и Bi (-3). Устойчивость отрицательной степени окисления в группах сверху вниз уменьшается, поскольку металлические свойства элементов усиливаются.

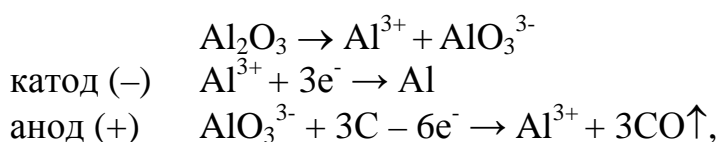
Особенностью p-металлов является то, что различия в свойствах соседних элементов как внутри группы, так и по периоду выражены значительно сильнее, чем у s-элементов.

Распространение в природе и получение. Наиболее широко из p-металлов в земной коре распространен Al, который занимает четвертое место после элементов O, H и Si.

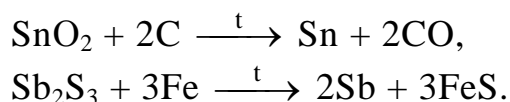
Элементы Ga, In, и Tl являются редкими и рассеянными. Собственных минералов не образуют и в природе сопутствуют металлам Zn, Pb, Cu, Al. Элементы Sn, Pb, Sb, Bi также мало распространены в земной коре.

Основные природные соединения p-металлов представлены оксидами и сульфидами: Al_2O_3 корунд, SnO_2 касситерит, Bi_2O_5 висмутовая охра, PbS галенит, Sb_2O_3 сурьмяный блеск, Bi_2S_3 висмутин. Кроме того, значительная часть природного Al входит в состав алюмосиликатов, являющихся основой земной коры – KAlSi_3O_8 ортоклаза, $\text{KH}_2\text{Al}_3\text{SiO}_{12}$ слюды, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ каолина.

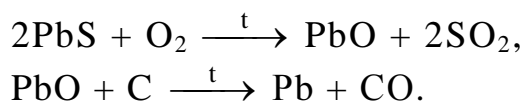
Обычно p-металлы получают электролизом расплавов оксидов (Al) или растворов солей (Ga, In, Tl):



а также пирометаллургическим восстановлением оксидов и сульфидов (Sn, Pb, Sb, Bi):



Сульфиды предварительно обжигают на воздухе:

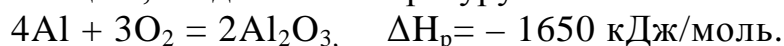


Рассеянные элементы получают как побочный продукт ряда производств: Ga – из бокситов на алюминиевых заводах; In, Tl – из сульфидных полиметаллических руд. После предварительного обогащения выделяют концентрат, содержащий 50–90 % получаемого металла, который затем перерабатывают по схеме



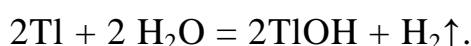
В обычных условиях Al покрывается прочной оксидной плёнкой толщиной 10 мкм, определяющей его высокую коррозионную устойчивость. Подобным образом окисляются Pb и Tl, поэтому они не имеют металлического блеска. При нагревании на воздухе или в токе O_2 все p-металлы образуют оксиды: Sb_2O_3 , Tl_2O , Tl_2O_3 , SnO_2 , PbO .

Мелко раздробленный Al сгорает в токе кислорода в присутствии взвешенных частиц Fe, создавая температуру пламени 3500 °С,

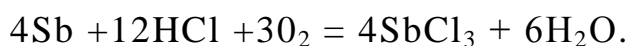


При повышенной температуре p-металлы образуют бинарные соединения с неметаллами, проявляя устойчивые степени окисления: +4 (Ge, Sn), +3 (Al, Ga, In, Sb, Bi), +2 (Pb), +1 (Tl), – GaCl_4 , Pb_3N_2 , GaBr_3 , Al_4C_3 , Tl_2S и др.

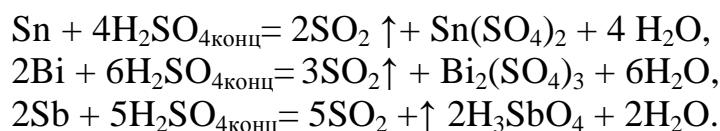
В электрохимическом ряду напряжения Al занимает положение между Mg и Zn и относится к активным металлам. Элементы Ga, In, Tl, Sn, Pb расположены до водорода; Ge, Sb, Bi — после него. Стандартные электродные потенциалы p-металлов изменяются в довольно широких пределах: от $-1,66$ в (Al) до $+0,24$ в (Sb). Величины E° свидетельствуют, что высокой химической активностью p-металлы не обладают (за исключением алюминия). Этим определяется их отношение к воде, кислотам и щелочам. В воде все рассматриваемые металлы устойчивы, однако Al, лишённый оксидной плёнки в инертной атмосфере, способен энергично разлагать воду. Tl медленно реагирует, образуя щелочь TlOH:



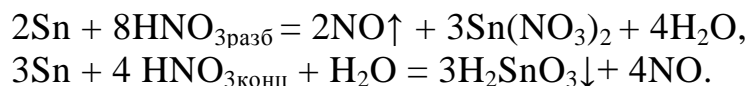
В кислотах-неокислителях (HCl, $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$) легко растворяются Al, Ga, In, медленно Sn. Металлы Tl и Pb в среде этих кислот пассивируются, вследствие образования нерастворимых в воде соединений Tl_2SO_4 , TlCl, PbSO_4 и PbCl_2 . Малоактивные металлы Ge, Sb, Bi могут растворяться в HCl и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ в присутствии окислителя O_2 :



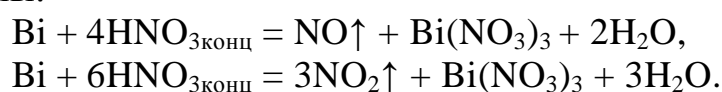
С концентрированной H_2SO_4 при нагревании взаимодействуют все металлы, за исключением Al, который пассивируется в ней:



Различие в химической природе p-металлов, заметное уже в реакциях с $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, проявляется в отношении их к азотной кислоте. Металлы, имеющие неметаллические признаки (Ge, Sn, Sb), окисляются $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ до соответствующих кислот или оксидов – германиевой H_2GeO_3 ($\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), оловянной H_2SnO_3 ($\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сурьмяной H_3SbO_4 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):



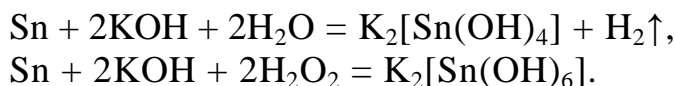
Металлы Bi и Pb по отношению к HNO_3 любых концентраций выступают как металлы:



Al пассивируется $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ за счёт упрочнения оксидной плёнки. Окислительные смеси кислот ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{HF}$) легко растворяют р-металлы:

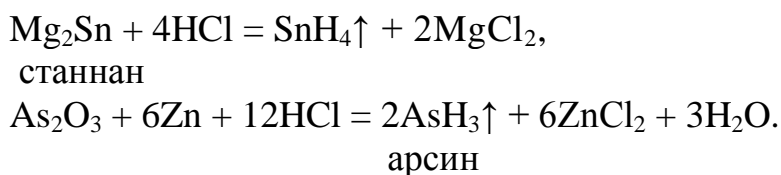


Растворы щелочей активно взаимодействуют с Al и Ga, медленно при нагревании с In, Sn, Pb. В присутствие окислителей процесс заметно ускоряется и идёт глубже:



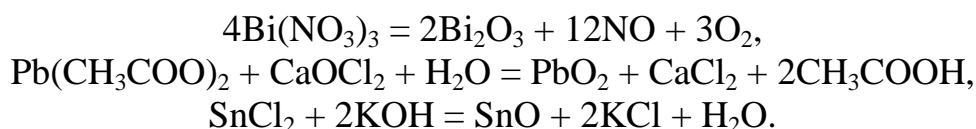
Соединения р-металлов

Гидриды известны для всех р-металлов: $(\text{AlH}_3)_n$, $(\text{GaH}_3)_n$, $(\text{InH}_3)_n$, $(\text{TlH}_3)_n$. Это полимерные твёрдые соединения, обладающие амфотерными свойствами. Гидриды SbH_3 , BiH_3 , GeH_4 , SnH_4 – неустойчивые ядовитые газы; Ge_2H_6 и Ge_3H_8 – жидкости. Получают гидриды, как правило, косвенным путём:



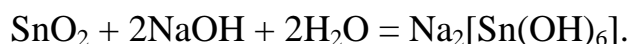
Устойчивость гидридов сверху вниз по подгруппам уменьшается (BiH_3 и PbH_4 в свободном состоянии не выделены), что вызвано уменьшением доли ковалентности связи Me-H. Гидриды проявляют восстановительные свойства, причём в ряду $\text{GeH}_4 - \text{SnH}_4 - \text{PbH}_4$ и $\text{AlH}_3 - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$ они усиливается. Уменьшение восстановительной активности по ряду $[\text{GaH}_4]^- - [\text{InH}_4]^- - [\text{TlH}_4]^-$ объясняется окислительными свойствами Tl^{+3} ($\text{Tl}^{+3} + 2\text{e}^- = \text{Tl}^+$).

Оксиды образуют все р-металлы. При сгорании некоторых р-металлов в кислороде образуются высшие оксиды (Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , GeO_2 , SnO_2), в ряде случаев – низшие (Tl_2O , PbO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3). Нередко для получения оксидов используют известные методы:



Аномальными свойствами обладает оксид Tl_2O – при растворении его в воде образуется щёлочь TlOH . В целом оксиды р-металлов – нерастворимые в воде, амфотерные по свойствам соединения (за исключением Tl_2O , Bi_2O_3). Типично амфотерный оксид Al_2O_3 .

Для элементов одной группы с ростом порядкового номера амфотерные свойства оксидов ослабевают, усиливаются основные ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$). В большей мере это характерно низшим оксидам ($\text{GeO} - \text{SnO} - \text{PbO}$). Высшие оксиды являются кислотообразующими, поэтому легче растворяются в щелочах:



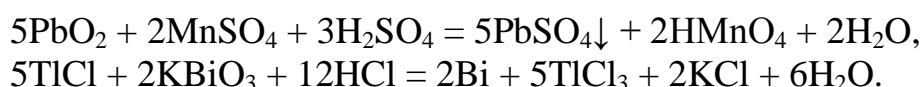
Высшие оксиды, как правило, неустойчивы:



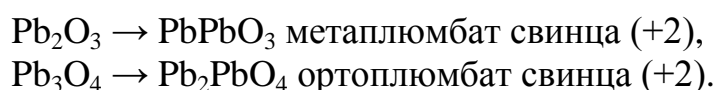
Они являются сильнейшими окислителями в отличие от низших оксидов (Tl_2O , GeO), проявляющих восстановительные свойства:



Так, соединения Pb (+4) – сильнейшие окислители, особенно в кислой среде, соединения Tl (+1) – восстановители.



Для свинца известны смешанные оксиды состава Pb_2O_3 и Pb_3O_4 (свинцовый сурик). Амфотерному оксиду PbO_2 соответствуют кислоты метасвинцовая H_2PbO_3 и ортосвинцовая H_4PbO_4 . Последняя кислота в свободном виде не существует. Устойчивые соли этих кислот называются мета- и ортоплюмбатами. Смешанные оксиды можно представить в виде указанных солей

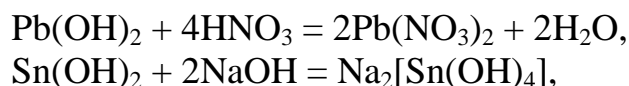


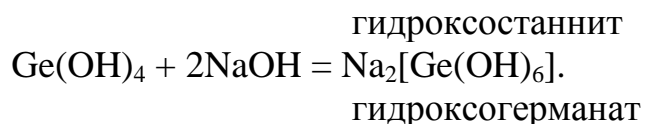
Возможность этого подтверждает обменная реакция с разбавленной азотной кислотой



Гидроксиды p-металлов – малорастворимые соединения. Все они амфотерны (кроме TlOH и $\text{Bi}(\text{OH})_3$), причём усиление основных свойств наблюдается с увеличением размеров атомов.

Обладая амфотерностью, гидроксиды растворяются в кислотах и щелочах:

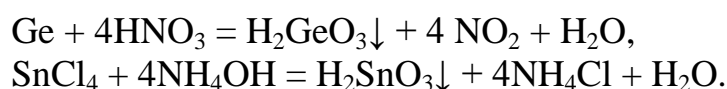




Таким образом, в гидроксидах Э(OH)₂ преобладают основные свойства, гидроксиды Э(OH)₄ являются кислотными. Они легко теряют воду. Исключение составляет TiOH – сильное основание, хорошо растворимое в воде, устойчивое до 100 °С.

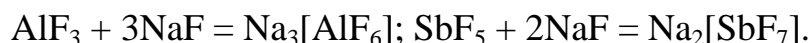
Высшим оксидам соответствуют очень слабые, малорастворимые кислоты переменного состава MeO₂ · n H₂O или Me₂O₅ · n H₂O.

Выделить германиевую H₂GeO₃, оловянную H₂SnO₃ и свинцовую кислоты очень трудно. При их получении образуются коллоидные растворы, переходящие в белые студенистые осадки переменного состава ЭO₂ · n H₂O. Кислоты получают в результате реакций

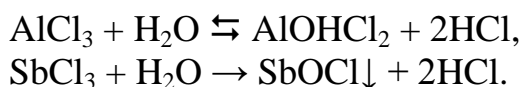


Галиды p-металлов состава MeГ₃, MeГ₂ и MeГ(Tl) – солеобразные соединения, последнее типично ионное, первые – сохраняют значительную долю ковалентности (известен димер Al₂Cl₆). Молекулы высших галогенидов (SbCl₅, GeCl₄, SnCl₄) ковалентны.

Галиды p-металлов обладают кислотными свойствами и образуют с галогенидами щелочных металлов комплексные соединения:



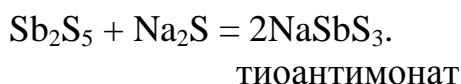
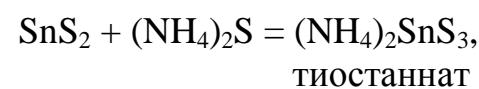
При растворении в воде галогениды этих металлов гидролизуются, причём чем выше степень окисления элемента, тем больше степень гидролиза вследствие усиления кислотных свойств. Для элементов Sb и Bi характерно образование малорастворимых оксосолей (SbOCl, BiONO₃):



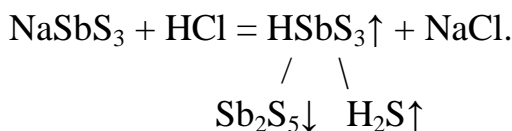
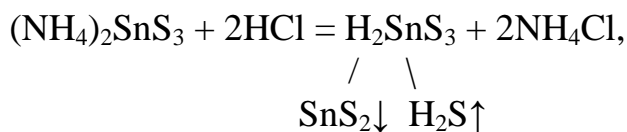
Следует отметить, что PbF₄, и PbCl₄ крайне неустойчивы.

Сульфиды p-металлов нерастворимые в воде соединения, близкие по кислотно-основным свойствам к соответствующим оксидам.

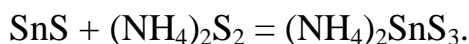
Высшие сульфиды проявляют преимущественно кислотные свойства, поэтому легко растворяются в основных сульфидах, образуя тиосоли:



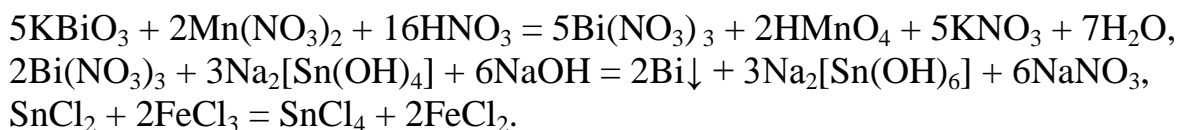
Тиосоли устойчивы, но соответствующие им тиокислоты в момент получения разлагаются:



Низшие сульфиды проявляют в большей степени основные свойства. Являясь сильными восстановителями, они окисляются полисульфидами, например,



Таким образом, соединения Tl (+3), Pb (+4), Bi (+5) проявляют сильно выраженные окислительные свойства, а соединения Tl (+1), Ge (+2), Sn (+2), Sb (+3) – восстановительные:



Применение. Алюминий — второй после железа металл по масштабам его применения в современной технике. Используют как чистый Al (изготовление проводов, металлотермия), так и его многочисленные облегчённые, коррозионно-устойчивые сплавы. Разнообразное применение в фотоэлементах, полупроводниковых лазерных, оптических приборах имеют материалы, содержащие остальные элементы IIIA-группы – Ga, In, Tl. Широко используются в производстве огнеупорной керамики, лазеров, абразивных материалов.

На основе элементов Sn, Pb, Sb и Bi создают различные по свойствам сплавы: антифрикционные ("бабиты"), легкоплавкие (типографские сплавы, припой), бронзы, высокотвердые сплавы (пластины для аккумуляторов). Металлические Ge и его соединения, интерметаллиды Sb и Bi со многими металлами применяются в качестве полупроводников в электронике.

Методика и порядок выполнения работы

Вариант 1

Опыт 1. Действие кислот и щелочей на алюминий

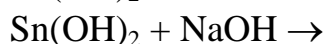
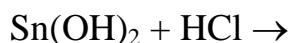
В три пробирки поместите немного алюминиевых стружек и добавьте в первую 2 мл 20–25 % раствора щелочи, во вторую – 2 мл разбавленной соля-

ной кислоты HCl, а в третью – 2 мл концентрированной азотной кислоты HNO₃. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций



Опыт 2. Гидроксид олова (II) и его свойства

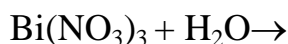
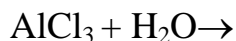
В две пробирки внесите по 1–2 капли раствора хлорида Sn (II). В каждую из них прилейте по каплям разбавленный раствор щелочи до выпадения осадка. Осадок в первой пробирке растворите в нескольких каплях концентрированного раствора щелочи, а во второй – разбавленной соляной кислоты



Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций образования гидроксида олова (II) и растворения его в кислоте и щелочи. Определите, какими свойствами обладает Sn(OH)₂, какие ионы олова находятся преимущественно в растворе при pH < 7 и при pH > 7.

Опыт 3. Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах следующих солей: хлорид алюминия AlCl₃, хлорид олова SnCl₂, нитрат висмута Bi(NO₃)₃. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза указанных солей. Укажите значения pH.



Опыт 4. Восстановительные свойства соединений олова (II)

Поместите в пробирку 3–4 капли раствора хлорида олова и 2–3 капли разбавленного раствора соляной кислоты. Прилейте в нее по каплям раствор перманганата калия KMnO₄. Отметьте, что наблюдается. Напишите уравнение реакции



Укажите, какими свойствами обладает SnCl₂.

Опыт 5. Окислительные свойства оксида свинца (IV)

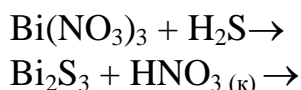
Внесите в пробирку на кончике микрошпателя PbO₂, добавьте 10 капель концентрированного раствора щелочи. Пробирку нагрейте на водяной бане. В горячий раствор внесите 2–3 капли Cr₂(SO₄)₃ и снова нагрейте до по-

явления желтой окраски раствора, характерной для иона CrO_4^{2-} . Напишите уравнения реакции



Опыт 6. Получение и свойства сульфида висмута (III)

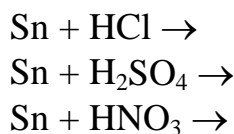
К 3–4 каплям раствора соли висмута (III) прилейте несколько капель H_2S (под тягой). Отметьте цвет образовавшегося сульфида. Растворяется ли образовавшийся осадок в концентрированной азотной кислоте? Напишите уравнения реакций



Вариант 2

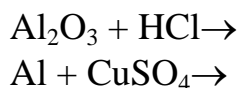
Опыт 1. Взаимодействие олова с разбавленными кислотами

В три пробирки положите по одной грануле металлического олова. В одну из пробирок прилейте 4–6 капель разбавленной соляной кислоты; в другую – серной; в третью – азотной. Пробирки осторожно нагрейте на водяной бане. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций



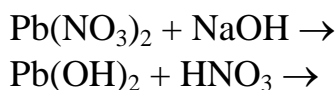
Опыт 2. Пассивирование алюминия

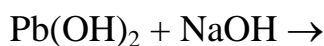
Алюминиевую проволоку на полминуты внесите в концентрированную азотную кислоту (под тягой). Промойте ее водой и внесите в раствор медного купороса. Объясните, почему не наблюдается выделение меди. Опустите проволоку в раствор разбавленной соляной кислоты. Выделение водорода с поверхности указывает на разрушение оксидной пленки. Промойте проволоку водой и снова опустите ее в раствор. Отметьте, что происходит. Напишите уравнения реакций



Опыт 3. Гидроксид свинца (II) и его свойства

В две пробирки поместите по 2–3 капли раствора нитрата свинца. В каждую пробирку по каплям добавьте разбавленный раствор щелочи до выпадения осадка. В одну пробирку добавьте несколько капель разбавленного раствора азотной кислоты, а в другую – концентрированного раствора щелочи. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций

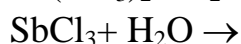
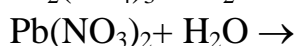
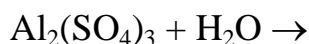




Объясните, почему для растворения осадка не следует использовать соляную или серную кислоту.

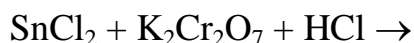
Опыт 4. Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах следующих солей: сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, хлорид сурьмы SbCl_3 . Напишите молекулярные и ионные уравнения их гидролиза. Укажите значения pH.



Опыт 5. Восстановительные свойства соединений олова (II)

Поместите в пробирку 3–4 капли раствора SnCl_2 и 2–3 капли разбавленного раствора соляной кислоты. Прилейте 2–3 капли дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Обратите внимание на изменение окраски вследствие восстановления иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в ион Cr^{3+} . Напишите уравнение реакции



Опыт 6. Окислительные свойства соединений висмута (V)

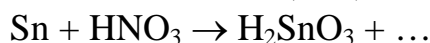
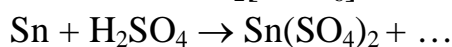
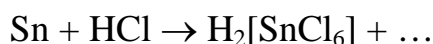
К 2–3 каплям раствора соли марганца (II) прилейте 3–4 капли разбавленной азотной кислоты и один микрошпатель висмутата натрия NaBiO_3 . Наблюдайте образование марганцевой кислоты по появлению розовой окраски раствора. Напишите уравнение реакции



Вариант 3

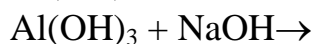
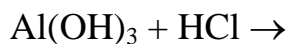
Опыт 1. Взаимодействие олова с концентрированными кислотами

В три пробирки положите по одной грануле металлического олова и прилейте по 4–5 капель концентрированных кислот: соляной, серной, азотной соответственно. Нагрейте осторожно пробирки на водяной бане. Определите, какой газ выделяется в каждой пробирке. Напишите уравнения реакций



Опыт 2. Амфотерность гидроксида алюминия

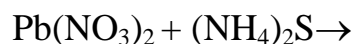
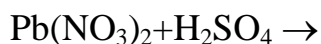
К 2–3 каплям соли алюминия прибавьте 2–3 мл гидроксида аммония NH_4OH . Выпавший осадок разделите на две пробирки. В одну пробирку прилейте раствор кислоты, а в другую – щелочи. Опишите, что происходит. Напишите уравнения в молекулярной и ионной формах



Укажите, какими свойствами обладает $\text{Al}(\text{OH})_3$.

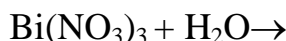
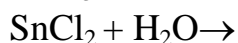
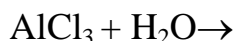
Опыт 3. Получение малорастворимых соединений свинца

В две пробирки поместите по 2–3 капли раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В одну пробирку добавьте 2–4 капли разбавленного раствора серной кислоты, а в другую 2–3 капли сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (под тягой). Укажите, какой цвет имеют выпавшие осадки. Напишите молекулярные и ионные уравнения их образования. Сравните растворимость осадков по значениям ПР.



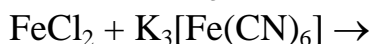
Опыт 4. Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах следующих солей: AlCl_3 , SnCl_2 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Напишите молекулярные и ионные уравнения их гидролиза. Укажите значения pH.



Опыт 5. Восстановительные свойства соединений олова

В пробирку с 2–3 каплями SnCl_2 прилейте 1–2 капли FeCl_3 . Докажите наличие в растворе ионов Fe^{2+} с помощью гексацианоферрата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Напишите уравнения реакций



Опыт 6. Получение висмутата натрия

В фарфоровый тигель поместите 2–3 капли $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 5–6 капель разбавленного раствора щелочи и 5–6 капель бромной воды. Нагрейте тигель на электроплите до выпадения осадка висмутата натрия NaBiO_3 . Укажите его цвет. Напишите уравнение реакции

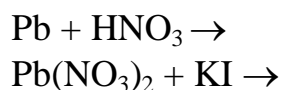


Объясните, почему нельзя получить висмутовую кислоту из ее соли.

Вариант 4

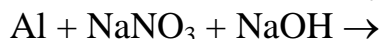
Опыт 1. Взаимодействие свинца с разбавленными кислотами

В три пробирки поместите по кусочку свинца и прилейте 6–8 капель разбавленного раствора кислот: соляной, серной, азотной соответственно. Нагрейте осторожно пробирки на водяной бане. Охладите растворы и добавьте в каждую из них по 2–3 капли раствора KI. Определите, в каком случае выпал осадок иодида свинца и почему. Напишите уравнения реакций



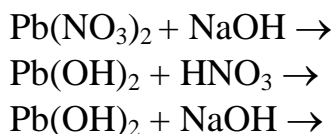
Опыт 2. Восстановительные свойства алюминия

Поместите в пробирку небольшое количество алюминиевых стружек. Добавьте к ним по 10 капель растворов NaOH и нитрата натрия NaNO₃. Обратите внимание на выделение аммиака. Напишите уравнение реакции



Опыт 3. Получение гидроксида свинца и его свойства

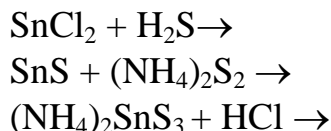
В пробирку поместите по 2–3 капли соли свинца (II), прилейте по каплям разбавленный раствор щелочи до выпадения осадка. Укажите его цвет. Разделите осадок на две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько капель разбавленного раствора азотной кислоты, а в другую – щелочи. Объясните, что происходит с осадком. Напишите молекулярные и ионные уравнения протекающих реакций



Укажите, какими свойствами обладает Pb(OH)₂.

Опыт 4. Получение сульфида олова (II) и его свойства

Поместите в пробирку 2–3 капли SnCl₂ и 5–6 капель сероводородной воды (под тягой). Отметьте цвет образовавшегося осадка сульфида олова (II). Прилейте к осадку 2–4 капли полисульфида аммония (NH₄)₂S₂. Объясните, что произошло. К полученному тиостанату аммония (NH₄)₂Sn₂S₃ прилейте 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Определите, какое вещество выпадает в осадок. Охарактеризуйте устойчивость тиюоловянной кислоты H₂SnS₃. Напишите уравнения реакций



Опыт 5. Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, SbCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Напишите молекулярные и ионные уравнения их гидролиза. Укажите значения pH.

Опыт 6. Восстановительные свойства соединений сурьмы

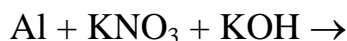
К 4–6 каплям раствора SbCl_3 прилейте 2–3 капли концентрированной HCl и 1–2 капли перманганата калия KMnO_4 . Опишите, что происходит. Напишите уравнение реакции



Вариант 5

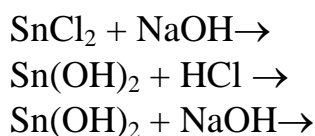
Опыт 1. Восстановительные свойства алюминия

Поместите в пробирку небольшое количество алюминиевых стружек. Добавьте к ним по 10 капель растворов KNO_3 и KOH . Осторожно по запаху определите, какой газ выделяется. Напишите уравнение реакции



Опыт 2. Гидроксид олова (II) и его свойства

В две пробирки поместите по две капли раствора SnCl_2 . Прилейте по каплям разбавленный раствор щелочи до выпадения осадка. Исследуйте отношение осадка к кислотам и щелочам. Напишите уравнения реакций



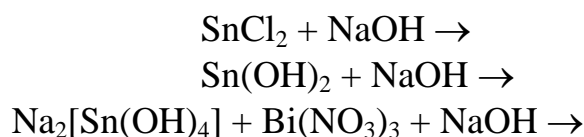
Укажите, какие ионы олова находятся преимущественно в растворе при $\text{pH} < 7$, при $\text{pH} > 7$.

Опыт 3. Гидролиз солей

Определите реакцию среды в растворах солей: AlCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Напишите молекулярные и ионные уравнения их гидролиза. Укажите значения pH.

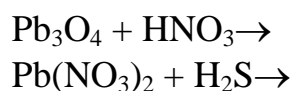
Опыт 4. Восстановительные свойства соединений олова (II)

В пробирку с 2–3 каплями SnCl_2 добавьте по каплям раствор щелочи до растворения выпавшего в начале осадка гидроксида олова (II). К полученному раствору прилейте 2–3 капли $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ до выпадения металлического висмута. Напишите уравнения реакций



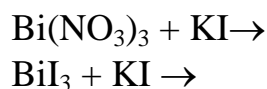
Опыт 5. Взаимодействие свинцового сурика с азотной кислотой

На кончике микрошпателя внесите в пробирку порошок Pb_3O_4 . Добавьте 5–6 капель разбавленного раствора азотной кислоты и нагрейте. Отметьте изменение цвета осадка. Дайте раствору отстояться. Обратите внимание на выпадение осадка PbO_2 . Часть раствора пипеткой перенесите в чистую пробирку и докажите с помощью H_2S наличие в нем ионов Pb^{2+} . Напишите уравнения реакций



Опыт 6. Получение комплексного соединения висмута (III)

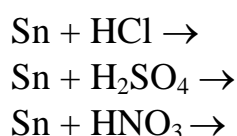
К 3–4 каплям раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ добавьте 1–2 капли иодида калия KI до выпадения осадка иодида висмута BiI_3 . Отметьте его цвет. Прилейте избыток KI до растворения осадка в результате образования комплексного соединения с координационным числом 4. Напишите уравнения реакций



Вариант 6

Опыт 1. Взаимодействие олова с концентрированными кислотами

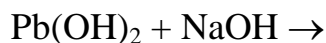
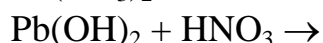
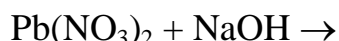
В три пробирки положите по одной грануле металлического олова и прилейте по 4–5 капель концентрированных кислот: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 соответственно. Осторожно нагрейте пробирки на водяной бане. Отметьте выделение газа в каждой пробирке. Напишите уравнения реакций



Опыт 2. Гидроксид свинца (II) и его свойства

В две пробирки поместите по 2–3 капли раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Прилейте по две капли разбавленного раствора щелочи до выпадения

ния осадка. Исследуйте отношение осадка к кислотам и щелочам. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций

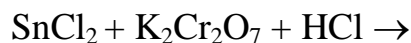


Укажите, какие ионы свинца находятся преимущественно в растворе при $\text{pH} > 7$, при $\text{pH} < 7$.

Опыт 3. Гидролиз солей. Определите реакцию среды в растворах солей: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, SnCl_2 , BiCl_3 . Напишите молекулярные и ионные уравнения их гидролиза. Укажите значения pH .

Опыт 4. Восстановительные свойства соединений олова(II)

К 3–4 каплям SnCl_2 прилейте 1–2 капли разбавленного раствора соляной кислоты и 2–3 капли дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Обратите внимание на изменение окраски вследствие перехода ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в Cr^{3+} . Напишите уравнение реакции



Опыт 5. Окислительные свойства оксида свинца (IV)

Поместите в пробирку на кончике микрошпателя порошок PbO_2 . Прилейте 8–10 капель концентрированного раствора NaOH . Нагрейте содержимое пробирки на водяной бане и в горячий раствор внесите 2–3 капли сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Отметьте появление характерной желтой окраски CrO_4^{2-} . Напишите уравнение реакции

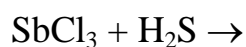


Опыт 6. Получение сульфида сурьмы (V)

Получение Sb_2S_5 возможно по схеме



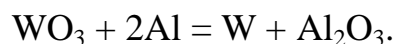
В пробирке к 2–3 каплям SbCl_3 прилейте 8 капель H_2S (под тягой). Раствор над осадком слейте. К осадку прибавьте несколько капель полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ до растворения осадка вследствие образования $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ и NH_4SbS_3 . К раствору прилейте несколько капель разбавленной HCl . Отметьте наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций



Контрольные вопросы и упражнения

1. Напишите электронно-графическую формулу иона Al^{3+} и покажите орбитали, участвующие в образовании донорно-акцепторной связи в молекуле Na_3AlF_6 .

2. Определите, может ли самопроизвольно протекать процесс



3. Укажите изменение кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду $Ge(OH)_2 - Pb(OH)_2$ и $Ge(OH)_4 - Pb(OH)_4$.

4. Составьте уравнения реакций и укажите, какие свойства SnS_2 они характеризуют: $Sn \rightarrow Sn(NO_3)_2 \rightarrow SnS \rightarrow Na_2SnS_3 \rightarrow SnS_2$.

5. Вычислите потенциал сурьмяного электрода в 0,001M растворе $Sb(NO_3)_3$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА D-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучить кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений d-металлов и зависимость их от степеней окисления атома элемента и характера среды.

Краткие теоретические сведения

Общая характеристика d-металлов

К d-металлам относятся элементы побочных подгрупп Периодической системы Д. И. Менделеева, расположенные в больших периодах между s- и p- элементами. Они осуществляют переход между типичными металлами и неметаллами, отсюда их название – переходные элементы (точнее, переходные металлы, так как им присущи свойства металлов). Это элементы побочных IB–VIII-подгрупп. Из 109 элементов Периодической системы 40 относятся к d-элементам, из них последние 7 радиоактивны и входят в незавершенный седьмой период.

Атомы d-элементов характеризуются общей электронной формулой $(n - 1)d^{1-10} ns^{0-2}$. Для образования химической связи d-элементы предоставляют валентные электроны внешнего (s-) и предвнешнего (d-) слоя. При переходе к каждому последующему элементу от скандия $4s^2 3d^1$ до цинка $4s^2 3d^{10}$ идет последовательное заполнение внутреннего (3d) электронного слоя. Аналогичное явление наблюдается при переходе от $Y^{39} (5s^2 4d^1)$ до $Cd^{48} (5s^2 4d^{10})$ и от $La^{57} (6s^2 5d^1)$ до $Hg^{80} (6s^2 5d^{10})$.

Поэтому в *периоде* слева направо происходит некоторое уменьшение атомного радиуса элементов. Это обусловлено сближением энергий $(n - 1)d$ - и ns-орбиталей и усилением межэлектронного взаимодействия к концу периода. Такое распределение электронов обосновано спектроскопическими данными.

Увеличение числа электронов иногда сопровождается немонотонностью заселения d-орбиталей. Например, у атомов хрома (Cr^{24}) и ванадия (V^{23}), а также у иридия (Ir^{77}), платины (Pt^{78}) происходит увеличение числа электронов на d-орбитали не на один, а сразу на два электрона. Палладий является единственным d-элементом с незаполненным s-подуровнем. Это объясняется тем, что для d-элементов существует два наиболее устойчивых состояния электронов: d^{10} – характерное для атомов Zn, Cd, Hg и d^5 – для атомов Mn, Mo, Re. По-видимому, это является причиной «перескока» одного электрона из s-подуровня на d-подуровень.

Атомный радиус в побочных подгруппах несколько уменьшается или остается практически неизменным за счет «лантаноидного сжатия», которое из-за монотонного уменьшения радиусов при заполнении 4f-орбиталей

приводит к практическому совпадению радиусов циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, технеция и рения.

Элементы этих пар очень близки по физическим и особенно по химическим свойствам. Первые шесть элементов встречаются в одних рудных месторождениях, трудно разделяются; их иногда называют *элементами-близнецами*.

Явление «лантаноидного сжатия» приводит к тому, что сверху вниз в подгруппах d-металлов наблюдается возрастание энергии ионизации, уменьшение металлических свойств и восстановительной активности.

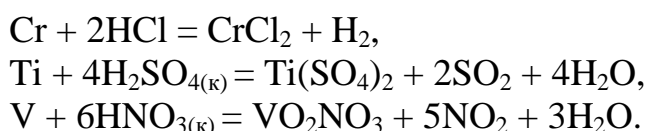
В периодах с увеличением атомной массы d-элементов значения первых потенциалов ионизации возрастают и металлические свойства уменьшаются. Тяжелые металлы VIIIВ- и IB-групп за свою инертность названы *благородными металлами*

Известно, что восстановительная способность металла определяется не только его энергией ионизации ($M - ne^- \rightarrow M^{n+}; +\Delta H_{\text{иониз}}$), но и энтальпией гидратации образовавшегося катиона ($M^{n+} + nH_2O \rightarrow M^{n+} \cdot nH_2O; -\Delta H_{\text{гидр}}$). Энергии ионизации d-элементов в сравнении с другими металлами велики, но они компенсируются большими энтальпиями гидратации их ионов. Вследствие этого электродные потенциалы большинства d-элементов

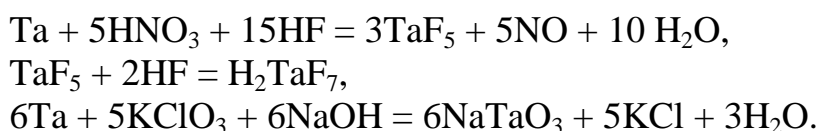
отрицательны ($E_{Zr^{4+}/Zr}^0 = -1,529V$; $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,403V$).

Металлы, стоящие за лантаноидами, благодаря сжатию имеют пониженную активность и большие потенциалы ионизации. Поэтому 3d-элементы по химической активности существенно отличаются от 4d- и 5d-элементов.

Так, элементы 4-го периода (3d) практически все растворимы в кислотах.



Элементы 5-го и особенно 6-го периодов химически инертны: тантал, вольфрам, рений, осмий устойчивы по отношению к кислотам и растворяются лишь в смеси азотной и плавиковой кислот, расплавленных щелочах в присутствии сильного окислителя.



Для большинства d-элементов четвертого периода характерен большой набор валентных состояний. Поскольку часть валентных электронов находится на s-орбиталях, то проявляемые ими низшие степени окисления, как правило, равны двум. Исключение составляют элементы, ионы которых Э^{+3} и Э^+ имеют устойчивые конфигурации d^0 , d^5 и d^{10} (Sc^{3+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+). В

пятом и шестом периодах элементы, как правило, проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы.

В VIII-группе максимальная степень окисления +8 свойственна только двум элементам – рутению и осмию (OsO_4 , RuO_4). У остальных элементов этой подгруппы степень окисления не превышает шести, например K_2FeO_4 , IrF_6 , PtF_6 , для кобальта и никеля она не более трех (+3).


Из всех переходных металлов только медь, серебро и золото образуют соединения, в которых их степень окисления выше номера группы (+1,+2,+3).

Особенность элементов этого семейства в том, что им характерно как горизонтальное сходство, так и вертикальное. Например, Fe, Co, Ni имеют горизонтальное сходство, Fe, Ru, Os – вертикальное сходство, причем первое выражено больше, чем второе.

Окислительно-восстановительные свойства d-металлов

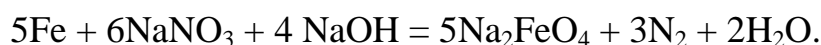
В периоде с увеличением заряда ядра наблюдается уменьшение устойчивости соединений d-металлов в высшей степени окисления. Параллельно увеличиваются окислительно-восстановительные потенциалы свойства соединений:

Система	$\text{HVO}_3/\text{VO}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$
E^0 , В	0,9	1,33	1,51	1,90

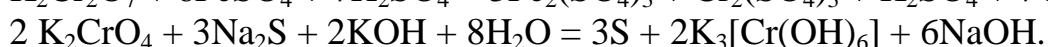
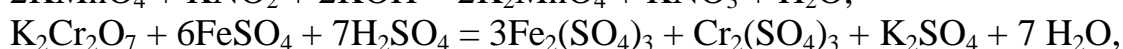
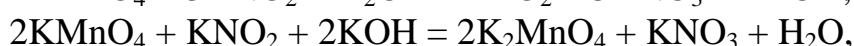
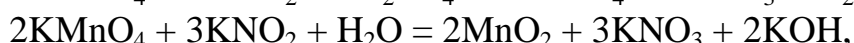

 усиление окислительной активности

Наибольшая окислительная активность наблюдается у дихромат-, перманганат- и ферратионов.

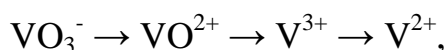
Последние образуются при действии на железо и его соединения сильных окислителей в щелочной среде:



В водных растворах состав продуктов восстановления этих ионов существенно зависит от среды.



Восстановление соединений d-металлов в высшей степени окисления может протекать ступенчато. В частности, восстановление соединений ванадия (+5) в кислой среде протекает по схеме



В подгруппах сверху вниз устойчивость соединений в высшей степени окисления увеличивается. Об этом свидетельствует характер изменения энергии Гиббса однотипных соединений:

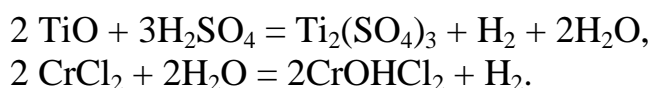
Соединения	ΔG^0 , кДж/моль	Соединения	ΔG^0 , кДж/моль	↓ Устойчивость соединений возрастает
CrO ₃	-506	Mn ₂ O ₇	-543,4	
MoO ₃	-677	Tc ₂ O ₇	-936,3	
WO ₃	-763	Re ₂ O ₇	-1165	

При этом одновременно уменьшаются их окислительные свойства. Например:

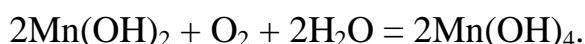


Соединениям переходных металлов свойственны ковалентно-полярные связи. Они имеют кислотный характер и являются сильными окислителями (CrO₃ и K₂CrO₄, Mn₂O₇ и KMnO₄), в то время как WO₃, Re₂O₇ и соли соответствующих им кислот (H₂WO₄, HReO₄) восстанавливаются с трудом. Это явление связано с тем, что при увеличении главного квантового числа в пределах одной подгруппы происходит уменьшение разности энергий (n – 1) d- и ns-подуровней.

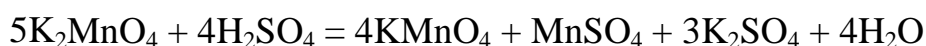
Соединения с низшей степенью окисления элемента являются в химических реакциях преимущественно восстановителями. Например, оксид титана TiO вытесняет водород из кислот, подобно активным металлам, а CrCl₂ – из воды:



Гидроксид марганца Mn(OH)₂ на воздухе бурет, окисляясь до Mn(OH)₄:



Соединения переходных металлов с промежуточной степенью окисления могут быть как окислителями, так и восстановителями. Склонность этих соединений к реакциям диспропорционирования объясняется их окислительно-восстановительной двойственностью:



Таким образом, соединения d-элементов в зависимости от степени окисления металла и проявляемых ими свойств можно разделить на три группы (табл. 9.1).

Таблица 9.1

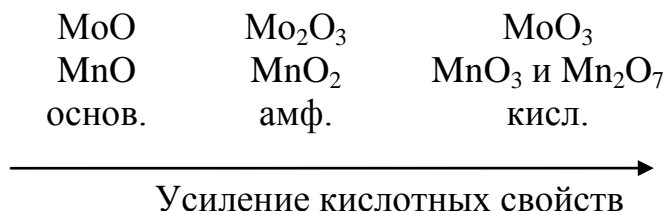
Зависимость свойств соединений d-металлов от степени окисления

Степень окисления	низшая +1, +2	промежуточная +3, +4	высшая +4, +5, +6, +7, + 8
Свойства соединений	основные, восстановительные	амфотерные и окислительно-восстановительные	кислотные, окислительные
Тип связи	ионный	ковалентно-полярный	преимущественно ковалентный
Пример	Mo ²⁺ , V ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ ,	Mo ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ ,	Mo ⁶⁺ , V ⁵⁺ , Mn ⁷⁺ , Cr ⁶⁺ ,

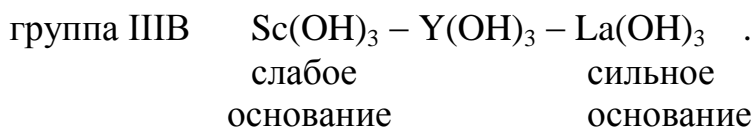
Кислотно-основные свойства d-металлов

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов d-элементов зависят от тех же факторов (величина ионного радиуса и заряд иона), что и для гидроксидов p-элементов.

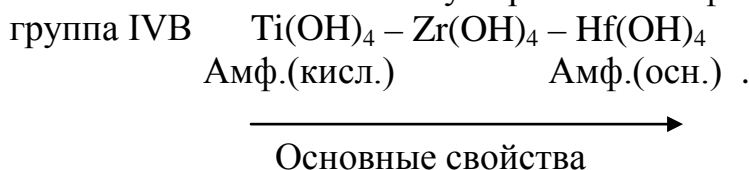
С ростом степени окисления атома одного элемента проявляются такие зависимости в кислотно-основных свойствах:



В пределах одной подгруппы для гидроксидов и оксидов d-элементов в одинаковой степени окисления характерно усиление основных свойств:



Следует отметить, что гидроксиды d-элементов подгрупп IIIB, IVB, VB, в высшей степени окисления могут проявлять амфотерные свойства:



В связи с неустойчивостью катионов металлов с большим зарядом при взаимодействии оксидов и гидроксидов со степенью окисления +4, +5 и +6 с

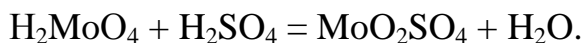
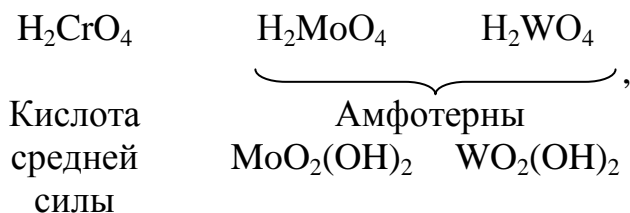
кислотами образуются соли со сложными катионами, например, TiO^{2+} (титанил), VO^{2+} (ванадил), VO_2^+ (диоксованадил), MoO_2^{2+} (молибденил).

В периоде кислотные свойства гидроксидов в высшей степени окисления усиливаются:



Усиление кислотных свойств

В ряду гидроксидов VIB-группы с общей формулой H_2EO_4 сила кислот уменьшается, поэтому плохо растворимые, слабые кислоты H_2MoO_4 легко образуют оксосоли



Вследствие незаполненности d-оболочек и наличия близких по энергии незаполненных ns- и np-подуровней d-элементы склонны к комплексообразованию. Их комплексные соединения, как правило, окрашены и парамагнитны, причем устойчивость комплексных ионов d-элементов сильно зависит как от оличества электронов на d-подуровне, так и от воздействия на них поля окружающих лигандов. Комплексные соединения переходных металлов многообразны:



У d-элементов лишь небольшая часть валентных электронов делокализована по всему кристаллу (тогда как у щелочных и щелочноземельных металлов валентные электроны полностью отданы в коллективное пользование). Остальные d-электроны участвуют в образовании направленных ковалентных связей между соседними атомами. Таким образом, эти элементы в кристаллическом состоянии обладают не чисто металлической связью, а ковалентно-металлической. Поэтому все они твердые (кроме Hg) и тугоплавкие (за исключением Zn, Cd) металлы.

Неметаллы H_2 , N_2 , C с d-металлами образуют соединения, не подчиняющиеся классическим представлениям о валентности: W_2C , VN_2 , Fe_3C , $NbN_{0,38-1,2}$ и др. Они, как правило, и представляют собой металлоподобные вещества с высокой твердостью, электропроводностью, тугоплавкостью и устойчивостью к коррозии. Некоторые из них при низких температурах обладают сверхпроводимостью (VN, NbN, WC, MoC и др.).

Все эти соединения находят широкое применение в технике благодаря своей высокой тугоплавкости (конструкционные материалы в ракетной тех-

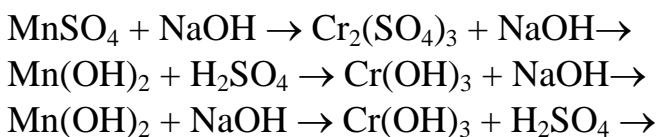
нике, абразивы – сплавы типа «победит»). Некоторые соединения – катализаторы и сверхпроводники (NbC, TaN, MoC, NbN, WC). Их химическая инертность используется для изготовления химической аппаратуры. Обработка поверхности металла метаном, бороводородами, аммиаком, позволяющая создать карбидный, боридажный или нитридный слой, повышает коррозионную стойкость и механическую прочность изделия.

Методика и порядок выполнения работы

Вариант 1

Опыт 1. Кислотно-основные свойства гидроксидов d-металлов

В две пробирки внесите 8 капель раствора сульфата марганца $MnSO_4$, в две другие – такое же количество сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$. В каждую добавьте 5 капель 2N раствора щелочи NaOH до появления осадка. Отметьте его цвет. К полученным осадкам каждого из гидроксидов прилейте 4–5 капель разбавленной серной кислоты и отдельно такое же количество NaOH. Определите, что происходит с осадком в каждой из пробирок. Составьте уравнения протекающих реакций

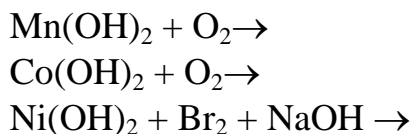


Опыт 2. Восстановительные свойства гидроксидов d-металлов

Возьмите три пробирки и внесите в первую 6 капель раствора сульфата марганца $MnSO_4$, во вторую – нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$, в третью – нитрата никеля $Ni(NO_3)_2$. В каждую пробирку добавьте по 5–6 капель щелочи до образования осадка. Размешайте осадки стеклянной палочкой и отметьте побурение осадка гидроксида марганца (II) вследствие образования диоксида марганца MnO_2 .

Пробирку с осадком гидроксида кобальта нагрейте до кипения и отметьте изменение цвета осадка.

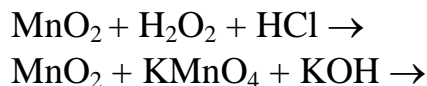
В пробирку с осадком гидроксида никеля добавьте 10–12 капель бромной воды $Br_2 \cdot aq$. Отметьте изменение цвета осадка. Составьте уравнения протекающих реакций



Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства соединений d-металлов в промежуточной степени окисления

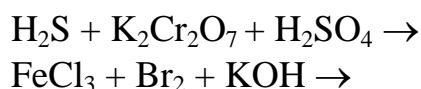
В пробирку поместите половину микрошпателя диоксида марганца MnO_2 и 6–8 капель раствора пероксида водорода H_2O_2 . Полученный раствор подкислите 6–8 каплями раствора соляной кислоты. Отметьте выделение газа и изменение окраски раствора.

В тигель положите 2–3 кусочка гидроксида калия KOH и один микрошпатель перманганата калия KMnO₄. Тигель нагрейте до расплавления смеси, затем на кончике микрошпателя внесите диоксид марганца MnO₂. Продолжайте нагревание до загустения массы, отметьте ее цвет. Напишите уравнения соответствующих реакций



Опыт 4. Окислительные свойства соединений d-металлов

Возьмите две пробирки и внесите в первую 5–6 капель раствора дихромата калия K₂Cr₂O₇, подкисленного 4–5 каплями раствора серной кислоты, во вторую 4–5 гранул гидроксида калия KOH (пользоваться пинцетом). Затем в первую добавьте насыщенный раствор сероводородной воды H₂S·aq до изменения окраски раствора, во вторую – 2–3 капли раствора хлорида железа FeCl₃ и 5–6 капель раствора брома. Вторую пробирку нагрейте до кипения и наблюдайте образование феррата калия K₂FeO₄. Составьте уравнения реакций

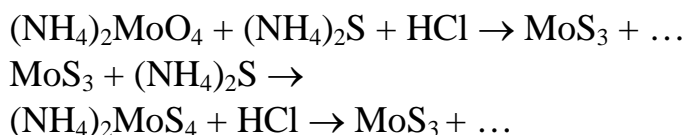


В остывший раствор K₂FeO₄ добавьте 6–10 капель концентрированной соляной кислоты, отметьте изменение цвета раствора и выделение газообразного хлора Cl₂. Составьте уравнение реакции



Опыт 5. Серосодержащие соединения d-металлов

В пробирку с 5–6 каплями раствора молибдата аммония (NH₄)₂MoO₄, подкисленного 2–3 каплями раствора соляной кислоты, добавьте раствор сульфида аммония до выпадения бурого осадка. Образовавшийся сульфид молибдена MoS₃ растворите в избытке сульфида аммония. Отметьте цвет полученного раствора тиомолибдата аммония (NH₄)₂MoS₄. Вновь подействуйте соляной кислотой до выпадения осадка сульфида молибдена MoS₃. Напишите уравнения реакций, объясняющие химизм процесса

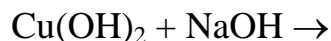
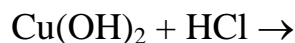
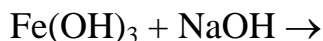
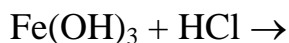


Вариант 2

Опыт 1. Кислотно-основные свойства гидроксидов d-металлов

В две пробирки внесите 8 капель раствора хлорида железа FeCl₃, в две другие – такое же количество сульфата меди CuSO₄. В каждую добавьте 5

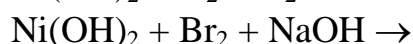
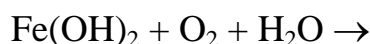
капель раствора щелочи NaOH до появления осадка. Отметьте цвет. К полученным осадкам каждого из гидроксидов прилейте 4–5 капель раствора разбавленной соляной кислоты и отдельно такое же количество раствора NaOH. Укажите, что происходит с осадком в каждой из пробирок. Составьте уравнения протекающих реакций



Опыт 2. Восстановительные свойства гидроксидов d-металлов

Возьмите три пробирки и внесите в первую 6 капель раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, во вторую – нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, в третью один микрошпатель соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Влейте в последнюю пробирку 5–6 капель раствора щелочи до образования осадка. Размешайте осадки стеклянной палочкой и отметьте побурение осадка гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

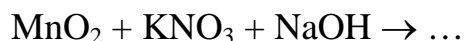
В пробирки с осадком гидроксида никеля и цинка добавьте 10–12 капель бромной воды $\text{Br}_2 \cdot \text{aq}$. Укажите, изменяется ли цвет осадков. Составьте уравнения реакций



Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства соединений d-металлов в промежуточной степени окисления

В пробирку поместите один микрошпатель диоксида марганца MnO_2 и 6–8 капель HCl (конц.). Определите, какой газ выделяется, отметьте его цвет. Для этого фильтровальную бумагу смочите раствором иодида калия KI и поднесите ее к отверстию пробирки. Объясните, что наблюдается.

В тигель пинцетом положите 2–3 кусочка гидроксида натрия NaOH и микрошпатель кристаллического нитрата калия KNO_3 . Тигель нагрейте до расплавления смеси, добавьте в расплав на кончике микрошпателя диоксид марганца MnO_2 . Продолжайте нагревание до загустения массы. Отметьте цвет расплава, напишите уравнения реакций



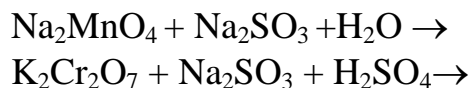
Полученный расплав сохраните для последующего опыта.

Опыт 4. Окислительные свойства соединений d-металлов

К охлажденному раствору манганата натрия Na_2MnO_4 добавьте до половины объема тигля воды. Полученный раствор перенесите в пробирку и поместите в нее 1–2 микрошпателя сульфита натрия Na_2SO_3 . Пробирку на-

грейте, отметьте образование осадка. Напишите уравнения реакции, учитывая, что в нейтральной среде ион MnO_4^{2-} восстанавливается до MnO_2 .

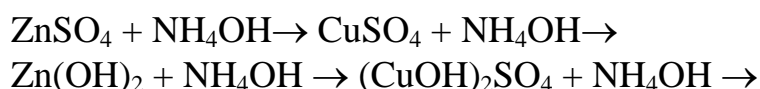
К 5–6 каплям раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного 3 каплями раствора серной кислоты, добавьте микрошпатель сульфита натрия Na_2SO_3 . Отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнения соответствующих реакций



Сравните окислительные свойства манганатов и дихроматов. Определите, возможно ли для них проявление восстановительных свойств.

Опыт 5. Получение комплексных соединений d-металлов

Возьмите две пробирки и внесите в первую 8–10 капель раствора сульфата цинка ZnSO_4 , во вторую – такое же количество сульфата меди CuSO_4 . Затем в каждую пробирку добавьте по 3–4 капли раствора гидроксида аммония NH_4OH до образования осадка (во второй пробирке образуется основная соль сульфат гидроксид меди (II)). Отметьте цвет осадков. Затем растворите их в избытке гидроксида аммония и укажите цвет полученных аммиакатов (координационное число 4). Напишите уравнения реакций



Вариант 3

Опыт 1. Гидролиз солей d-металлов

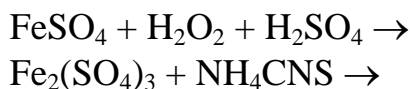
В пять пробирок внесите поочередно несколько кристалликов солей – сульфата цинка ZnSO_4 , хлорида меди CuCl_2 , сульфата марганца MnSO_4 , хлорида хрома CrCl_3 , нитрата никеля $\text{Ni(NO}_3)_2$. Растворите соли в воде и универсальной индикаторной бумагой определите pH раствора. Напишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Восстановительные свойства соединений d-металлов

К 7–8 каплям раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ добавьте 3–4 капли раствора щелочи NaOH , затем 5–6 капель бромной воды $\text{Br}_2 \cdot \text{aq}$. Смесь нагрейте. Отметьте изменение окраски раствора.

В две пробирки налейте по 7–8 капель раствора сульфата железа (II) (используйте соль Мора). В одну из пробирок добавьте 5–6 капель раствора пероксида водорода H_2O_2 и 2–3 капли серной кислоты. Затем в обе пробирки прилейте по 5–10 капель раствора роданида аммония NH_4CNS , как реактив на катион Fe^{3+} . Укажите цвет полученных растворов. Напишите уравнения реакций

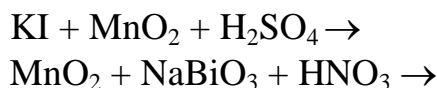




Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства соединений d-металлов

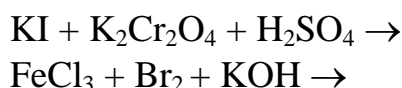
В пробирку внесите один микрошпатель диоксида марганца MnO_2 и 4–5 капель раствора иодида калия KI . Подкислите смесь серной кислотой. Пробирку с раствором нагрейте. Отметьте изменение окраски раствора.

В пробирку поместите один микрошпатель диоксида марганца MnO_2 и 10–15 капель раствора азотной кислоты. На кончике микрошпателя добавьте висмутат натрия NaBiO_3 . Отметьте, как изменилась окраска раствора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что одним из продуктов является марганцевая кислота:

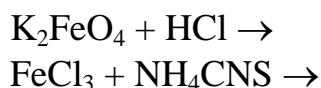


Опыт 4. Окислительные свойства d-металлов

Возьмите две пробирки и внесите в первую пробирку 5–6 капель раствора хромата калия K_2CrO_4 , во вторую – 5–6 капель раствора хлорида железа FeCl_3 . Затем в первую добавьте 3–4 капли разбавленной серной кислоты и 5–6 капель раствора иодида калия KI , во вторую – 10 капель бромной воды $\text{Br}_2 \cdot \text{aq}$ и 4–5 гранул щелочи KOH (пинцетом). Пробирки нагрейте до кипения. Наблюдайте изменение окраски вследствие образования в первой пробирке сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и иода I_2 , во второй – феррата калия K_2FeO_4 . Напишите уравнения реакций



После остывания раствора во вторую пробирку добавьте 10 капель концентрированной соляной кислоты. Отметьте изменение цвета и выделение хлора Cl_2 . Затем прилейте в пробирку 5–10 капель роданида аммония NH_4CNS в качестве реактива на катион Fe^{3+} . Напишите уравнения соответствующих реакций



Опыт 5. Комплексные соединения d-металлов

Поместите в две пробирки по одному микрошпателю цинковой пыли и прилейте в одну пробирку насыщенный раствор аммиака NH_4OH , в другую – раствор хлорида аммония NH_4Cl . Содержимое пробирок нагрейте, отметьте

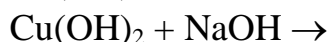
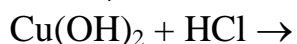
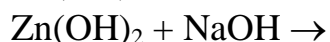
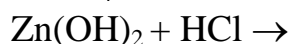
выделение водорода. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в обеих пробирках образуется комплексное соединение – гидроксид тетрааминцинка,



Вариант 4

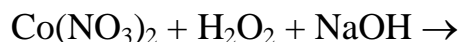
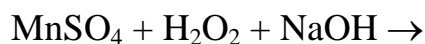
Опыт 1. Кислотно-основные свойства гидроксидов d-металлов

В две пробирки внесите по 8 капель раствора сульфата цинка ZnSO_4 , в две другие – такое же количество сульфата меди CuSO_4 . В каждую пробирку добавьте 5 капель раствора щелочи NaOH до появления осадка. Отметьте цвет. К полученным осадкам каждого из гидроксидов прилейте 4–5 капель раствора разбавленной соляной кислоты и отдельно такое же количество раствора NaOH . Укажите, что происходит с осадком в каждой из пробирок. Составьте уравнения протекающих реакций



Опыт 2. Восстановительные свойства соединений d-металлов

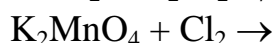
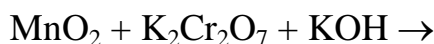
Возьмите две пробирки, в первую внесите 7–8 капель раствора сульфата марганца MnSO_4 , во вторую – нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. В каждую из пробирок добавьте 4–5 капель пероксида водорода H_2O_2 . Отметьте образование осадков в обеих пробирках и их цвет. Составьте уравнения реакций



Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства d-металлов

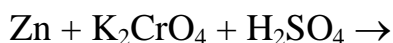
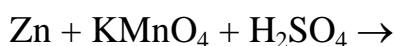
В тигель положите 1–3 кусочка кристаллического гидроксида калия KOH (пользоваться пинцетом) и один микрошпатель дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Тигель нагрейте до расплавления смеси. В полученный расплав добавьте на кончике микрошпателя диоксид марганца и продолжайте нагревать, пока масса не загустеет. К охлажденному расплаву прилейте воды до половины объема тигля, перемешайте. Полученный раствор манганата разделите на две пробирки. В одну пробирку с раствором манганата калия добавьте 10–12 капель свежеприготовленной хлорной воды. Укажите, в какой цвет окрашивается раствор. В другую пробирку с раствором манганата добавьте микрошпатель соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, смесь подкислите 6–8 каплями 2N раствора серной кислоты. Отметьте, как в этом случае изменилась

окраска раствора. Напишите уравнения реакций и укажите функцию MnO_4^{2-} иона в каждом случае



Опыт 4. Окислительные свойства соединений d-металлов

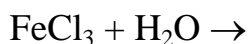
В пробирки, содержащие 5–7 капель растворов перманганата калия KMnO_4 и хромата калия K_2CrO_4 , подкисленных 2–3 каплями серной кислоты, добавьте по одному микрошпателью цинковой пыли. Отметьте, что наблюдается. Напишите уравнения реакций



Опыт 5. Гидролиз солей d-металлов

В две пробирки внесите несколько кристалликов хлорида железа FeCl_3 . Добавьте воды до 1/4 объема пробирки. С помощью индикаторной бумаги определите pH раствора в первой пробирке.

Во вторую пробирку прилейте 6–8 капель карбоната натрия. Наблюдайте выпадение осадка гидроксида железа (III) и выделение газа. Напишите уравнения реакций гидролиза



Вариант 5

Опыт 1. Отношение d-металлов к кислотам

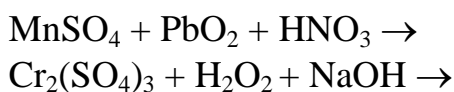
В две пробирки внесите 8–10 капель разбавленной серной кислоты, в две другие – столько же разбавленной азотной кислоты. В первую и третью пробирки поместите небольшое количество медных стружек, во вторую и четвертую – цинковой пыли. Наблюдайте, что происходит. Отметьте изменение окраски растворов. Напишите уравнения протекающих реакций



Опыт 2. Восстановительные свойства соединений d-металлов

Поместите в пробирку 6–9 капель раствора сульфата марганца MnSO_4 и на кончике микрошпателя диоксид свинца PbO_2 . Добавьте 6–7 капель азотной кислоты. Отметьте появление окраски марганцевой кислоты.

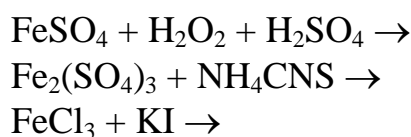
К 6–9 каплям раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ добавьте раствор щелочи до исчезновения появившегося первоначально осадка. Добавьте 6–7 капель пероксида водорода H_2O_2 . Раствор нагрейте до изменения окраски. Напишите уравнения соответствующих реакций



Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства соединений d-металлов

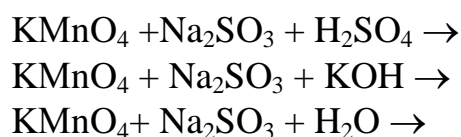
В пробирку с 6–8 каплями раствора сульфата железа (II) (используйте соль Мора) добавьте 5–10 капель пероксида водорода и 2–3 капли серной кислоты. Затем прилейте в пробирку 5–10 капель раствора роданида аммония NH_4CNS для обнаружения в растворе катиона Fe^{3+} по кроваво-красному окрашиванию.

Налейте в пробирку 5–10 капель раствора иодида калия KI и такое же количество раствора хлорида железа FeCl_3 . Отметьте изменение цвета раствора. Объясните, почему при добавлении крахмала раствор синееет. Напишите уравнения протекающих реакций



Опыт 4. Окислительные свойства соединений d-металлов

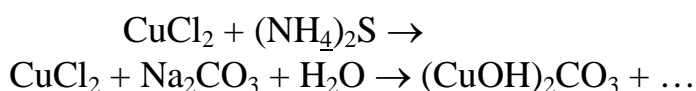
В три пробирки внесите по 5–10 капель раствора перманганата калия KMnO_4 . В первую пробирку добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты, во вторую – щелочи, в третью – воды. В каждую из пробирок поместите на кончике микрошпателя сульфит натрия Na_2SO_3 . Отметьте изменение окраски раствора в каждом случае. Напишите уравнения реакций



Опыт 5. Малорастворимые соединения d-металлов

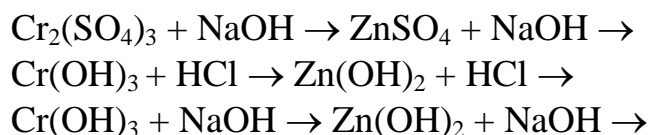
В две пробирки поместите по 5–6 капель раствора хлорида меди CuCl_2 . В первую пробирку добавьте 3–4 капли раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметьте цвет выпавшего осадка.

Во вторую пробирку внесите 5–6 капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Укажите цвет осадка карбоната гидроксида меди (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах



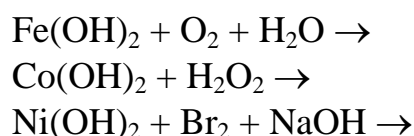
Вариант 6**Опыт 1.** Кислотно-основные свойства d-металлов

В две пробирки внесите 5–6 капель раствора сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, в две другие – такое же количество сульфата цинка ZnSO_4 . Добавьте в каждую пробирку до выпадения осадка раствор щелочи NaOH . Отметьте цвет осадков. В первую и третью пробирки внесите 4–5 капель разбавленной соляной кислоты, во вторую и четвертую – такое же количество раствора NaOH . Составьте уравнения протекающих реакций

**Опыт 2.** Восстановительные свойства соединений d-металлов

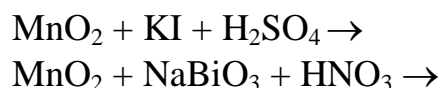
Возьмите три пробирки и налейте в одну 5–10 капель раствора сульфата железа (II) FeSO_4 (используйте соль Мора), во вторую – 5–10 капель раствора нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, в третью – 5–10 капель раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Добавьте в каждую пробирку такое же количество раствора щелочи NaOH . Отметьте цвет образующихся осадков гидроксидов. Перемешайте стеклянной палочкой осадок в первой пробирке. Объясните, почему происходит изменение цвета осадка.

Во вторую пробирку добавьте 5–10 капель пероксида водорода H_2O_2 , в третью – 10 капель бромной воды $\text{Br}_2 \cdot \text{aq}$. Отметьте изменение цвета осадков в пробирках и напишите уравнения реакций

**Опыт 3.** Окислительно-восстановительные свойства соединений d-металлов

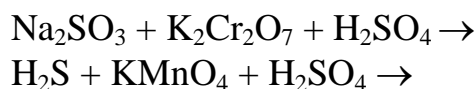
В пробирку внесите один микрошпатель диоксида марганца и 3–5 капель иодида калия KI . Раствор подкислите 2Н раствором серной кислоты. Пробирку подогрейте. Отметьте изменение окраски раствора.

В другую пробирку поместите по одному микрошпателью диоксида марганца MnO_2 и висмутата натрия NaBiO_3 . Добавьте 10–15 капель 2Н раствора азотной кислоты. Отметьте, как изменилась окраска раствора. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в последнем случае образуется марганцевая кислота

**Опыт 4.** Окислительные свойства соединений d-металлов

К 5–6 каплям раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, подкисленного 3–4 каплями 2Н раствора серной кислоты, внесите на кончике микрошпателя сульфит натрия Na_2SO_3 . Наблюдайте изменение окраски раствора.

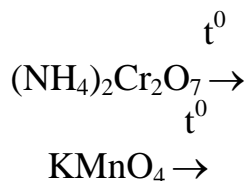
В другой пробирке к 5–6 каплям раствора перманганата калия $KMnO_4$, подкисленного 3–4 каплями 2Н раствора серной кислоты, добавьте 5–6 капель сероводородной воды $H_2S \cdot aq$. Объясните помутнение раствора и изменение его окраски. Напишите уравнения реакций



Опыт 5. Термическое разложение соединений d-металлов

В пробирку поместите два микрошпателя дихромата аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Иницируйте реакцию нагреванием. Наблюдайте интенсивное самораспространение реакций разложения от зоны нагрева. Отметьте изменение цвета и выделение газа.

В другую пробирку поместите микрошпатель перманганата калия и нагрейте содержимое. Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Определите, какой газ выделяется. В остывшую пробирку добавьте воды. Отметьте цвет раствора. Напишите уравнения соответствующих реакций



Контрольные вопросы и упражнения

1. Назовите важнейшие природные соединения меди. В чем состоит сущность пирометаллургического производства меди? Объясните сущность рафинирования меди. Какой анод применяется при электролизе? Составьте соответствующие уравнения.

2. Укажите, какие процессы протекают при переходе: $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2$. Напишите соответствующие уравнения реакций.

3. Объясните, как изменяются восстановительные свойства металлов в подгруппе титана сверху вниз. Почему?

4. Сравните окислительные свойства в ряду $V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5$.

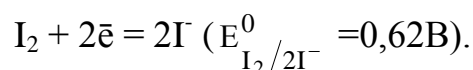
5. Напишите уравнения получения молибденовой кислоты из молибдата аммония и ее взаимодействие со щелочью и соляной кислотой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10. ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Цель работы: ознакомиться с йодометрическим методом анализа. Исследовать применение этого метода при определении содержания меди в растворе.

Краткие теоретические сведения

Реакция окисления – восстановления с участием иода обратима:



Иод плохо растворим в воде, но в присутствии иодид-ионов образуется комплекс I_3^- , поэтому при титровании протекает реакция

$I_3^- + 2e^- = 3I^- \quad (E_{I_3^-/3I^-}^0 = 0,54V)$. Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше $E_{I_3^-/3I^-}^0$, а многих окислителей – выше, поэтому система служит для определения и окислителей, и восстановителей.

При прямом определении восстановителей рабочим раствором служит раствор иода, который готовят растворением смеси I_2 (очищенного сублимацией) с KI в очищенной от ионов металлов воде (реакция иодида с кислородом ускоряется в их присутствии). Хранить раствор следует в темной склянке во избежание окисления иодида и улетучивания образовавшегося иода. Можно приготовить раствор по точной навеске, но можно проверить его концентрацию по первичному стандарту, например As_2O_3 .

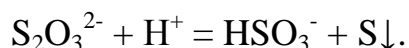
Метод титрования раствором иода иногда называют *йодиметрией*. Его используют для определения мышьяка (III) и мышьяка (V) после предварительного восстановления его до мышьяка (III). Для восстановления добавляют к соляно-кислоте раствору As (V) восстановитель (Zn, CuCl и др.) и отгоняют мышьяк в виде $AsCl_3$. Реакция I_2 с As (III) протекает в щелочной среде, но не следует создавать pH среды выше 10, чтобы избежать взаимодействия I_2 с OH^- с образованием гипоиодида:



а в более щелочной среде и иодата. Обычно при титровании добавляют $NaHCO_3$, который образует буферную смесь с угольной кислотой (pH ~ 8). Вместо $NaHCO_3$ рекомендуют также (если раствор сильноокислый) тетраборат натрия или дигидрофосфат натрия.

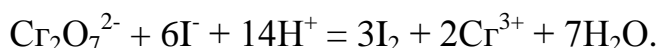
Прямая реакция восстановления иода идет быстро, но обратная реакция окисления иодида протекает медленнее. Поэтому использовать раствор иодида для *определения окислителей* путем прямого титрования невозможно. К тому же растворы иодида (например KI) неустойчивы, поскольку иодид окисляется кислородом воздуха. Поэтому используют *заместительное титрование* – добавляют к окислителю избыток иодида, а выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Этот метод называют *йодометрией*. Индикатором, так же как и в иодиметрии, служит крахмал.

Раствор тиосульфата натрия является вторичным стандартным раствором. Его готовят из пентагидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с добавкой карбоната натрия. Раствор неустойчив. В нем возможно, с одной стороны, окисление $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до SO_4^{2-} и S (при этом концентрация $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ уменьшается); с другой — при pH 5 (а такова среда в воде, поглотившей диоксид углерода) происходит реакция

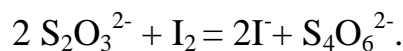


Образующийся HSO_3^- реагирует с иодом, но $f_{\text{экв}} = 1/2$ (в отличие от $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, имеющего в реакции с иодом $f_{\text{экв}} = 1$), поэтому, несмотря на уменьшение концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, количество иода на реакцию увеличивается, что равноценно повышению концентрации раствора тиосульфата натрия. Добавление Na_2CO_3 и предохранение его от CO_2 с помощью хлоркальциевой трубки стабилизирует раствор. Рекомендуют также добавлять немного фенола или хлорамина для уничтожения серных бактерий, способствующих разложению реагента.

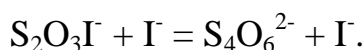
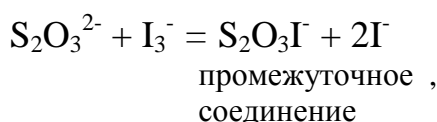
Для стандартизации раствора обычно используют дихромат калия:



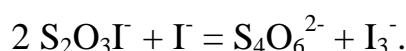
Выделившийся через несколько минут иод титруют раствором тиосульфата:



Непосредственное титрование тиосульфата раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (таким удобным первичным стандартным раствором) невозможно из-за нестехиометричности реакции. Реакция между $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и I_2 протекает по стадиям:

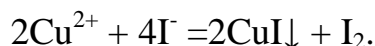


В избытке I^- (вблизи ТЭ) возможна реакция



Кроме того, избыток иодида медленно окисляется кислородом воздуха. Поэтому иногда после титрования синяя окраска иодкрахмального комплекса восстанавливается.

Иодометрическое титрование используется для определения очень многих окислителей. Иодометрия – лучший и самый точный метод определения сравнительно больших количеств меди (в сплавах, рудах, высокотемпературных сверхпроводниках):



Реакция протекает слева направо количественно, поскольку восстановленная форма системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^0 = 0,15 \text{ В}$) связана в малорастворимый иодид меди, что приводит к образованию системы $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ ($E^0 = -0,86 \text{ В}$). Титрование следует проводить при $\text{pH} \sim 2-4$; в более щелочных средах образуются CuOH^- -ионы, в кислых средах возможно окисление иодида кислородом (особенно в присутствии оксидов азота, которые могут остаться в растворе после растворения образцов в азотной кислоте).

Осадительное титрование

Осадительные методы имеют ограниченное значение. Лишь очень немногие процессы осаждения отвечают всем требованиям, предъявляемым к реакциям в титриметрии. Ограничения связаны главным образом с не количественным и нестехиометрическим протеканием реакций. Удовлетворительны с этой точки зрения реакции осаждения галогенидов и тиоцианата серебра (аргентометрия), а также ряда соединений ртути (I).

Кривые титрования. В процессе титрования изменяется концентрация осаждаемого иона, например А, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах $\text{p}[A]-f$ (логарифмические кривые) или $[A]-f$ (линейные кривые). В зависимости от стехиометрии осадка логарифмические кривые могут быть симметричными (если образуется осадок типа АВ) и асимметричными (если образуется осадок состава A_mB_n).

Для построения кривых титрования галогенид-ионов раствором AgNO_3 используют формулы

$$\begin{aligned} \text{до ТЭ } \text{p}\Gamma &= -\text{lg}c_0 - \text{lg}(1 - f), \\ \text{в ТЭ } \text{p}\Gamma &= \frac{1}{2}\text{p}K_s, \\ \text{за ТЭ } \text{p}\Gamma &= \text{p}K_s + \text{lg}c_T + \text{lg}(f - 1), \end{aligned}$$

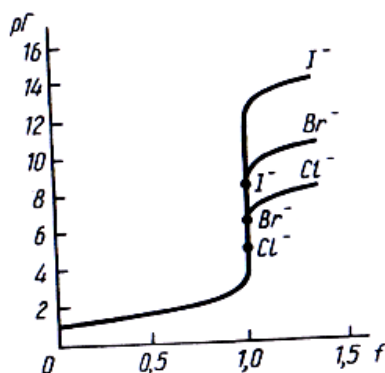


Рис. 10.1. Кривые осадительного титрования растворов галогенидов раствором нитрата серебра

Кривые титрования (рис. 10.1.) симметричны относительно ТЭ. Индекс крутизны, например для кривой титрования хлорида,

$$\eta = \Delta \text{Cl}^- / \Delta V = (6,75 - 3,0) / (1,01 - 0,99) = 19.$$

Чем меньше произведение растворимости осадка и больше исходная концентрация, тем больше скачок титрования (рис. 10.1) и индекс крутизны, а следовательно, тем меньше стандартное отклонение результатов титрования.

Титрование смесей ионов. Необходимым условием отдельного титрования ионов A_1 и A_2 , образующих малорастворимые соединения с титрантом, является значительное различие их произведений растворимости. Например, кривая титрования смеси ионов Cl^- , Br^- и I^- ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$; $5,2 \cdot 10^{-13}$ и $8,3 \cdot 10^{-17}$ соответственно) в равных концентрациях имеет три скачка. Кривая искажена из-за загрязнения одного галогенида серебра другим. Загрязнение может быть следствием адсорбции (особенно сильно адсорбируются I^- ионы, поскольку AgCl) и образования твердых растворов (например, при титровании смеси Cl^- и Br^- , поскольку AgCl и AgBr имеют одинаковую кубическую решетку).

Реагенты

Тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
0,0500 М раствор дихромата калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,050 М стандартный раствор.

Иодид калия, KI , 5 %-ный раствор.

Серная кислота, H_2SO_4 , 1М раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1 %-ный раствор.

Методика и порядок выполнения работы²

Установление концентрации раствора тиосульфата натрия.

Заполните бюретку рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, установите уровень жидкости на нулевой отметке.

Отберите в колбу для титрования аликвоту раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавьте 20 мл раствора KI , 10 мл H_2SO_4 . Накройте колбу часовым стеклом и поставьте на 5 минут в темное место. После истечения указанного времени промойте часовое стекло дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к раствору в колбе. Приступайте к титрованию выделившегося иода рабочим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до желтой окраски суспензии.

Добавьте в колбу несколько капель раствора крахмала и медленно титруйте при перемешивании до исчезновения синей окраски. Определите объем тиосульфата натрия, затраченный на титрование, запишите результат в отчет.

Повторите опыт до сходящихся результатов.

Приготовление анализируемого раствора.

Получите у преподавателя навеску сульфата меди, запишите номер варианта.

Растворите навеску соли меди в небольшом объеме дистиллированной воды. Полученный раствор перенесите в мерную колбу на 100 мл, ополосните стаканчик из-под раствора дистиллированной водой, присоединив промывные воды к раствору в мерной колбе. Доведите объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Полученный анализируемый раствор тщательно перемешайте.

Анализ приготовленного раствора.

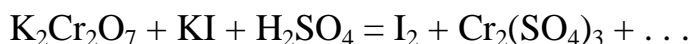
Отберите пипеткой аликвоту анализируемого раствора, перенесите в колбу для титрования. Добавьте в колбу 30 мл раствора KI , 2 мл раствора серной кислоты. Оттитруйте содержимое колбы раствором тиосульфата натрия до желтой окраски суспензии. Затем добавьте несколько капель раствора крахмала и продолжите при перемешивании медленное титрование до белого цвета суспензии.

Запишите объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченного на титрование аликвоты анализируемого раствора. Повторите титрование с новыми порциями исследуемого раствора до получения не менее трех результатов, совпадающих в пределах 0,05–0,1 мл.

Проведите расчет результатов анализа, проверьте результат у преподавателя, рассчитайте погрешность определения.

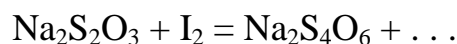
Обработка результатов анализа

Ионно-электронным методом составьте уравнение реакции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с KI в кислой среде



² Лабораторная работа аналитического цикла и оформление её носит иной характер.

Составьте уравнение реакции выделившегося иода с раствором тиосульфата натрия



Запишите объемы тиосульфата натрия, затраченные на титрование заместителя (I_2):

$$V_1 = ; V_2 = ; V_3 = ; \text{рассчитайте среднее значение: } \overline{V}_1 = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} .$$

Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора тиосульфата натрия

$$C_N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_N(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{\overline{V}_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} .$$

Ионно-электронным методом составьте уравнение реакции анализируемого вещества с раствором KI в кислой среде



Установите фактор эквивалентности (f) для соли меди (II) и рассчитайте молярную массу эквивалента $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$M_э(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot f.$$

Запишите объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченный на титрование аликвоты соли меди:

$$V_3 = ; V_4 = ; V_5 = ; \text{рассчитайте среднее значение объема титранта } \overline{V}_2 = \frac{V_3 + V_4 + V_5}{3} .$$

Рассчитайте массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащуюся в исходной анализируемой навеске

$$m_{ан} = \frac{C_{Nэ}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \overline{V}_2 \cdot 100 \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1000 \cdot V_{ал}} ,$$

где $V_{ал}$ – объем аликвоты анализируемого раствора соли меди.

8. Проверьте результат у преподавателя, запишите истинные значения ($m_{ист}$) навески, рассчитайте ошибки определения:

$$\text{абсолютная ошибка, } \Delta = |m_{ист} - m_{ан}| = \underline{\hspace{2cm}}, \text{ Г,}$$

$$\text{относительная ошибка, } \overline{\Delta} = \frac{\Delta \cdot 100}{m_{ист}} = \underline{\hspace{2cm}}, \text{ \% .}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛИ В РАСТВОРЕ

Цель работы: ознакомиться с кондуктометрическим методом анализа. Исследовать кондуктометрические измерения для определения общего солевого состава приготовленного раствора.

Краткие теоретические сведения

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость – электропроводность раствора электролита – является результатом диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В электрическом поле движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов (релаксационный и электрофоретический эффекты). Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводность раствора определяется в основном числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя.

Различают удельную (κ) и эквивалентную (κ) электропроводность раствора. Удельная электропроводность ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) – это электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 каждый, расстояние между которыми равно 1 см :

$$\kappa = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (Z_+ U_+ + Z_- U_-),$$

где α – степень диссоциации электролита; C – молярная концентрация эквивалентов электролита; F – число Фарадея; U_-, U_+, Z_+, Z_- – скорость движения (м/с) и заряд катионов и анионов соответственно при напряжении электрического поля 1 В/см .

Эквивалентная электропроводность ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$) – это электропроводность раствора, содержащего 1 моль эквивалентов электролита, измеренная при расстоянии между электродами 1 см . Удельная и эквивалентная электропроводность связаны между собой уравнением

$$\lambda = (1000/c) \cdot \kappa.$$

В кондуктометрии измеряемым аналитическим сигналом является электропроводность раствора. По мере увеличения концентрации растворенного электролита увеличивается количество ионов – переносчиков заряда, т.

е. растет удельная электропроводность. Однако после достижения определенного максимального значения удельная электропроводность начинает уменьшаться, поскольку для сильных электролитов усиливаются релаксационный и электрофоретический эффекты, а для слабых электролитов уменьшается степень их диссоциации. Электропроводность бесконечно разбавленного раствора λ_{∞} определяется подвижностью ионов в отсутствие тормозящих эффектов: $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}$.

С ростом концентрации эквивалентная электропроводность раствора уменьшается. Для сильного электролита с однозарядными ионами она может быть рассчитана по уравнению

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})\sqrt{C},$$

где A и B – величины, зависящие от температуры, вязкости раствора и диэлектрической проницаемости раствора.

Кондуктометрический метод может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования. Прямые кондуктометрические измерения успешно используют, например, для оценки чистоты растворителя, определения общего солевого состава морских, речных и минеральных вод, а ещё для определения таких важных для аналитической химии величин, как константы диссоциации электролитов, состав и константы устойчивости комплексных соединений, растворимости малорастворимых электролитов.

Реагенты:

Хлорид натрия, NaCl, 0,05 М стандартный раствор

Анализируемая навеска хлорида натрия

Методика и порядок выполнения работы

Приготовление анализируемого раствора

Получите у преподавателя навеску NaCl, запишите номер варианта.

Растворите навеску хлорида натрия в небольшом объеме дистиллированной воды. Полученный раствор перенесите в мерную колбу на 100 мл. Ополосните стаканчик из-под раствора дистиллированной водой, присоединив промывные воды к раствору в мерной колбе. Доведите объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Полученный анализируемый раствор тщательно перемешайте.

Измерение удельной электропроводности стандартного раствора

Заполните измерительную ячейку кондуктометрической установки 0,05

М стандартным раствором NaCl, включите прибор и запишите значение удельной электропроводности стандартного раствора $\lambda_{ст}$. Выключите прибор, слейте раствор. Промойте измерительную ячейку дистиллированной водой, протрите внутри фильтровальной бумагой.

Измерение удельной электропроводности исследуемого раствора

Заполните измерительную ячейку приготовленным исследуемым раствором NaCl. Включите прибор, слейте из ячейки раствор. Промойте измерительную ячейку дистиллированной водой, протрите внутри фильтровальной бумагой. Проведите расчет результатов анализа, проверьте результат у преподавателя, рассчитайте погрешность определения.

Обработка результатов анализа

Составьте уравнение диссоциации исследуемой соли NaCl \rightleftharpoons

По значениям $\lambda_{ст}$ и λ_x рассчитайте массу хлорида натрия в анализируемой навеске

$$m_{ан} = \frac{\lambda_x \cdot C_{ст} \cdot V_{мк} \cdot M_{(NaCl)}}{\lambda_{ст} \cdot 1000},$$

где $C_{ст}$ – молярная концентрация стандартного раствора NaCl; $V_{мк}$ – объем мерной колбы, в которой приготовлен исследуемый раствор, мл; $M_{(NaCl)}$ – молярная масса NaCl.

Проверьте результат у преподавателя, запишите истинные значения ($m_{ист}$) навески, рассчитайте ошибки определения:

абсолютная ошибка, $\Delta = |m_{ист} - m_{ан}| = \underline{\hspace{2cm}}$, г,

относительная ошибка, $\bar{\Delta} = \frac{\Delta \cdot 100}{m_{ист}} = \underline{\hspace{2cm}}$, %.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Элемент	Реакция	E^0 , В
Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}\downarrow$	+0,80
	$\text{AgBr}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{Br}^-$	+0,55
	$\text{AgCl}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{Cl}^-$	+0,22
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e = \text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_3$	+0,37
	$\text{AgI}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{I}^-$	-0,15
	$\text{Ag}(\text{CN})_2^+ + e = \text{Ag}\downarrow + 2\text{CN}^-$	-0,31
	$\text{AgCN}\downarrow + e = \text{Ag}\downarrow + \text{CN}^-$	-0,22
	$\text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 2e = 2\text{Ag}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,70
	$\text{AgBrO}_3 + e = \text{Ag}\downarrow + \text{BrO}_3^-$	+0,55
	$\text{AgNO}_2 + e = \text{Ag}\downarrow + \text{NO}_2^-$	+0,56
	$\text{AgCH}_3\text{COO} + e = \text{Ag}\downarrow + \text{CH}_3\text{COO}^-$	+0,64
	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,17
	$2\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+1,40
	$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,57
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ag}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,34
	$\text{Ag}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,67
	$\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,99
	$\text{AgO}^- + 2\text{H}^+ + e = \text{Ag}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,22
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow + 2e = 2\text{Ag}\downarrow + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,45
	Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}\downarrow$
$\text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al}\downarrow + 4\text{OH}^-$		-2,35
$\text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{Al}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$		-1,26
$\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3e = \text{Al}\downarrow + 3\text{OH}^-$		-2,31
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al}\downarrow + 6\text{F}^-$		-2,07
As	$\text{AsS}_2^- + 3e = \text{As} + 2\text{S}^{2-}$	-0,80
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{AsH}_3$	-0,61
	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,23
	$\text{AsO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e = \text{As} + \text{H}_2\text{O}$	+0,25
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}^+ + 2e = \text{AsO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,55
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5e = \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,65
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68

Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}\downarrow$	+1,50	
	$\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$	+1,41	
	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}\downarrow$	+1,50	
	$\text{AuCl}_4^- + 3e = \text{Au}\downarrow + \text{Cl}^-$	+1,00	
	$\text{AuI} + e = \text{Au}\downarrow + \text{I}^-$	+0,50	
	$[\text{Au}(\text{SCN}_2)]^- + e = \text{Au}\downarrow + 2\text{SCN}^-$	+0,69	
	$[\text{AuBr}_4]^- + 2e = \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	+0,82	
	$[\text{AuBr}_4]^- + 2e = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+0,87	
	$[\text{AuBr}_2]^- + e = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+0,96	
	$\text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e = \text{HAuO}_3^{2-} + \text{H}^+$	+0,82	
	$\text{AuCl} + e = \text{Au} + \text{Cl}^-$	+1,17	
	$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,46	
	$\text{H}_3\text{AuO}_3 + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,50	
	$\text{AuO}_2 + 4\text{H}^+ + e = \text{Au}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,51	
	Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}\downarrow$	-2,90
	Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}\downarrow$	-1,85
		$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Be}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,82
$\text{Be}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{Be}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$		-1,39	
$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Be}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$		-0,91	
Bi	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,32	
	$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,80	
	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Bi}\downarrow + 3\text{OH}^-$	-0,46	
	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0,16	
	$[\text{BiCl}_4]^- + 3e = \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	+0,16	
	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	+0,21	
	$\text{BiOH}^{2+} + \text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,25	
	$\text{BiO} + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0,32	
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,37	
	$\text{Bi}_4\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,34	
	$2\text{Bi}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Bi}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	+1,54	
	$\text{Bi}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Bi}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+1,61	
	$\text{Bi}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 4e = 2\text{Bi}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,76	
	Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,09
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		+1,05	
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$		+0,45	
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$		+1,34	
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$		+0,76	
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$		+1,45	

	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,54	
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52	
	$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e} = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50	
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61	
	$\text{Br}_3^- + 2\text{e} = 3\text{Br}^-$	+1,05	
	$\text{BrCl} + 2\text{e} = \text{Br}^- + \text{Cl}^-$	+1,20	
C	$\text{C}\downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{CH}_4\uparrow$	+0,13	
	$\text{C}_2\text{H}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{H}_4\uparrow$	+0,73	
	$\text{C}_2\text{H}_4\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{H}_6\uparrow$	+0,52	
	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_4\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,59	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{H}_4\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,46	
	$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_3\text{OH}$	+0,19	
	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,19	
	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HCHO}$	-0,01	
	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12	
	$2\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49	
	$\text{HCO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17	
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20	
	$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,21	
	$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,23	
	$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,44	
	$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,48	
	$\text{HCO}_2^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20	
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,21	
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,23	
	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{CH}_3\text{OH}$	+0,23	
	$\text{CO} + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+0,50	
	$\text{CO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	+0,52	
	$2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,39	
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,16	
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HCOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,05	
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HCO}_2^-$	+0,01	
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,04	
	$\text{HCOOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,15	
	Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}\downarrow$	-2,87
		$\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Ca}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-3,03
	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}\downarrow$	-0,40
		$\text{Cd} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{CdH}$	-2,42
		$\text{CdS} + 2\text{e} = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1,24

ПРИЛОЖЕНИЕ

	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09	
	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61	
	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,01	
	$\text{CdO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$	+0,06	
Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}\downarrow$	-2,40	
Cl	$\text{Cl}_2\uparrow + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,36	
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63	
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{OH}^-$	+0,40	
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50	
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88	
	$\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63	
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,56	
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	
	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66	
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33	
	$3\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47	
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63	
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19	
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36	
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e = \text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+1,39	
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38	
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56	
	$\text{Cl}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HCl}$	+0,99	
	$\text{Cl}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	+1,35	
	$\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,88	
	$\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e = 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2,15	
	$\text{ClO}_2 + 5\text{H}^+ + 5e = \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,44	
	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5e = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,51	
	$2\text{ClO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,54	
	Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,84
		$\text{Co}^{3+} + 3e = \text{Co}\downarrow$	+0,33
		$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}\downarrow$	-0,28
		$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,10
		$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Co}\downarrow + 6\text{NH}_3\uparrow$	-0,42
		$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,83
	$\text{CoCO}_3 + 2e = \text{Co} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,64	



ПРИЛОЖЕНИЕ

	$\text{Co(OH)}_2 + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,10	
	$\text{Co(OH)}_3 + e = \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,17	
	$\text{CoO} + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$	+0,17	
	$\text{HCoO}_2^- + 3 \text{H}^+ + 2e = \text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,66	
	$\text{CoO}_2 + 4 \text{H}^+ + e = \text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,42	
	$\text{CoO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2e = \text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,61	
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}\downarrow$	-0,74	
	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,41	
	$\text{Cr(OH)}_3\downarrow + 3e = \text{Cr}\downarrow + 3 \text{OH}^-$	-1,30	
	$\text{Cr(OH)}_2\downarrow + 2e = \text{Cr}\downarrow + 2 \text{OH}^-$	-1,40	
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}\downarrow + 4 \text{OH}^-$	-1,20	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr(OH)}_3\downarrow + 5 \text{OH}^-$	-0,13	
	$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}\downarrow$	+0,91	
	$\text{Cr(OH)}_3\downarrow + 3 \text{H}^+ + 3e = \text{Cr}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,65	
	$\text{CrO} + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$	-0,59	
	$\text{CrO}_2^- + 4 \text{H}^+ + 3e = \text{Cr} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,13	
	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{H}^+ + 6e = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,30	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 3e = \text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,36	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6e = \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,37	
	$\text{CrO}_3^{3-} + 6 \text{H}^+ + 3e = \text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,37	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 3e = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,95	
	$\text{CrO}_2^- + 4 \text{H}^+ + e = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,19	
	$\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{H}^+ + 3e = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2e = \text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,44	
	$\text{CrO}_2 + 4 \text{H}^+ + e = \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,56	
	Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}\downarrow$	-2,91
	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}\downarrow$	+0,34
		$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}\downarrow$	+0,52
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$		+0,15	
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e = \text{CuBr}\downarrow$		+0,64	
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl}\downarrow$		+0,54	
$\text{CuCl}\downarrow + e = \text{Cu}\downarrow + \text{Cl}^-$		+0,14	
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}\downarrow$		+0,86	
$\text{CuBr}\downarrow + e = \text{Cu}\downarrow + \text{Br}^-$		+0,03	
$\text{CuI}\downarrow + e = \text{Cu}\downarrow + \text{I}^-$		-0,19	
$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + e = \text{Cu(NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3\uparrow$		-0,01	
$\text{Cu(NH}_3)_2^+ + e = \text{Cu}\downarrow + 2\text{NH}_3\uparrow$		-0,12	

ПРИЛОЖЕНИЕ

	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e = \text{Cu}\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow$	-0,07
	$\text{Cu} + \text{H}^+ + e = \text{CuH}$	-2,78
	$\text{Cu}_2\text{S} + 2e = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,93
	$\text{CuS} + 2e = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,79
	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{CuSCN} + e = \text{Cu} + \text{SCN}^-$	-0,27
	$\text{CuI}_2 + e = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0,00
	$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	+0,20
	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	+0,47
	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	+0,57
	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,61
	$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	+0,67
	$\text{Cu}^{2+} + \text{CN}^- + e = \text{CuCN}$	+1,12
	$\text{HCuO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,13
	$\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,52
F	$\text{F}_2\uparrow + 2e = 2\text{F}^-$	+2,87
	$\text{F}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{HF}$	+3,06
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}\downarrow$	-0,04
	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}\downarrow$	-0,44
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
	$\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + e = \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2e = \text{Fe}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,88
	$\text{FeS}\downarrow + 2e = \text{Fe}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,98
	$\text{Fe}_2\text{S}_3\downarrow + 2e = 2\text{FeS}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-0,67
	$\text{FeCO}_3\downarrow + 2e = \text{Fe}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-0,76
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,09
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,06
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,05
	$\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,05
	$\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}^+ + 3e = \text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,06
	$\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + \text{H}^+ + e = \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,27
	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + e = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,91
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,98
	$\text{FeO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 4e = \text{HFeO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,00
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,70
Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	-0,53
	$\text{Ga}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,42



ПРИЛОЖЕНИЕ

	$\text{GaO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,32
Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ge}\downarrow$	0,00
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,36
	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,18
	$\text{GeO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$	-0,29
	$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25
H	$2\text{D}^+ + 2\text{e} = \text{D}_2\downarrow$	-0,0034
	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow$	0,00
	$2\text{H}^+(10^{-7}\text{M}) + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow$	-0,41
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}\uparrow$	-2,10
	$\frac{1}{2}\text{H}_2\uparrow + \text{e} = \text{H}^-$	-2,25
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}\downarrow$	+0,85
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}\downarrow$	+0,79
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2\text{e} = 2\text{Hg}\downarrow + 2\text{Cl}^-$	+0,27
	$\text{HgS} + 2\text{e} = \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0,75
	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
	$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,04
	$\text{HgI}_4 + 4\text{e} = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,04
	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	+0,14
	$[\text{HgBr}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	+0,21
	$[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2\text{e} = \text{Hg} + 4\text{Cl}^-$	+0,48
	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,62
	$\text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$	+0,93
	$\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,03
	I	$\text{I}_2\downarrow + 2\text{e} = 2\text{I}^-$
$\text{I}_3^- + 2\text{e} = 3\text{I}^-$		+0,55
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$		+1,45
$2\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$		+0,45
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$		+0,99
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$		+0,49
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$		+1,14
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$		+0,14
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$		+1,19
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e} = \text{I}_2\downarrow + 12\text{OH}^-$		+0,21



ПРИЛОЖЕНИЕ

	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
	$2\text{ICN} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}_2 + 2\text{HCN}$	+0,63
	$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	+0,70
	$2\text{IBr}_2 + 4\text{e} = \text{I}_2 + 4\text{Br}^-$	+0,87
	$2\text{IBr} + 2\text{e} = \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$	+1,02
	$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,60
K	$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}\downarrow$	-2,93
La	$\text{La}^{3+} + 3\text{e} = \text{La}\downarrow$	-2,52
Li	$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}\downarrow$	-3,03
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}\downarrow$	-2,37
	$\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Mg}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-2,69
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}\downarrow$	-1,19
	$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{OH}^-$	-0,05
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,26
	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{Mn}(\text{OH})_3\downarrow + \text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	+0,10
	$\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Mn}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,55
	$\text{MnCO}_3\downarrow + 2\text{e} = \text{Mn}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-1,48
	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,73
	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$	+1,51
N	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{NH}_4^+$	+0,26
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,76
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,10
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	+0,42
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{NO}\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,46
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O}\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29
	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,44
	$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{N}_2\uparrow + 8\text{OH}^-$	+0,41



ПРИЛОЖЕНИЕ

	$\text{HNO}_2 + 7 \text{H}^+ + 6e = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,86
	$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{NH}_4\text{OH} + 7 \text{OH}^-$	+0,15
	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{N}_2\uparrow + 2 \text{OH}^-$	+0,94
	$2\text{NO}\uparrow + 4 \text{H}^+ + 4e = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$2\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\uparrow + 4 \text{OH}^-$	+0,85
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 2 \text{H}^+ + 2e = 2\text{HNO}_2$	+1,07
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 2e = 2 \text{NO}_2^-$	+0,88
N	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 8 \text{H}^+ + 8e = \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,35
	$\text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{N}_2\uparrow + 8 \text{OH}^-$	+0,53
	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$	+0,01
	$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e = \text{NO}_2\uparrow + 2 \text{OH}^-$	-0,86
	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3e = \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO}\uparrow + 4 \text{OH}^-$	-0,14
	$2 \text{NO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10e = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
	$\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{NH}_4\text{OH} + 9 \text{OH}^-$	-0,12
	$2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2e = \text{N}_2\text{O}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{N}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,65
	Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}\downarrow$
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}\downarrow$	-0,23
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e = \text{Ni}\downarrow + 6\text{NH}_3\uparrow$	-0,48
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,11
	$\text{NiO} + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	+0,12
O	$\text{O}_2\uparrow + 4 \text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2\uparrow + 4 \text{H}^+ (10^{-7}\text{M}) + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4 \text{OH}^-$	+0,40
	$\text{O}_2\uparrow + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	$\text{O}_3\uparrow + 2 \text{H}^+ + 2e = \text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{O}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2\uparrow + 2 \text{OH}^-$	+1,24
P	$\text{P}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3\uparrow + 3 \text{OH}^-$	-0,89
	$\text{P}\downarrow + 3 \text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3\uparrow$	+0,06



ПРИЛОЖЕНИЕ

	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{P}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51	
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28	
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50	
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{PO}_2^-$	-1,57	
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}\downarrow$	-0,13	
	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	+1,80	
	$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}\downarrow$	+0,84	
	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46	
	$\text{PbO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68	
	$\text{PbO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0,20	
	$\text{PbO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{OH}^-$	+0,25	
	$\text{PbCl}_2\downarrow + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{Cl}^-$	-0,27	
	$\text{PbBr}_2\downarrow + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{Br}^-$	-0,28	
	$\text{PbI}_2\downarrow + 2e = \text{Pb}\downarrow + 2\text{I}^-$	-0,37	
	$\text{PbSO}_4 + 2e = \text{Pb}\downarrow + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36	
	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}\downarrow$	+1,20
		$\text{PtCl}_4^{2+} + 2e = \text{Pt}\downarrow + 4\text{Cl}^-$	+0,73
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$		+0,70	
Rb	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}\downarrow$	-2,93	
S	$\text{S}\downarrow + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,48	
	$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,14	
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,50	
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09	
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,40	
	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58	
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17	
	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12	
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,98	
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{OH}^- + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,29	
	$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-0,76	
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36	
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{S}\downarrow + 8\text{OH}^-$	-0,75	
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,00	
	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,22	
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2e = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,08	



ПРИЛОЖЕНИЕ

Se	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
	$\text{Se}\downarrow + 2\text{e} = \text{Se}^{2-}$	-0,92
	$\text{Se}\downarrow + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{H}_2\text{Se}\uparrow$	-0,40
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Se}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
Si	$\text{Si}\downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{SiH}_4\uparrow$	+0,10
	$\text{Si}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{SiH}_4\uparrow$	-0,73
	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Si}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,70
	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Si}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Si}\downarrow + 6\text{F}^-$	-1,20
	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}\downarrow$
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$		+0,15
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e} = \text{Sn}\downarrow$		+0,01
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Sn}\downarrow + 3\text{OH}^-$		-0,91
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$		-0,92
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sr}\downarrow$	-2,89
Te	$\text{Te}\downarrow + 2\text{e} = \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$\text{Te}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{Te}\uparrow$	-0,71
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}\downarrow$	-1,63
	$\text{Ti}^{3+} + \text{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,37
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,89
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,10
	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Ti}\downarrow + 6\text{F}^-$	-1,19
	$\text{TiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86
	U	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} = \text{U}\downarrow$
$\text{U}^{4+} + \text{e} = \text{U}^{3+}$		-0,64
V	$\text{V}^{2+} + 2\text{e} = \text{V}\downarrow$	-1,20
	$\text{V}^{3+} + \text{e} = \text{V}^{2+}$	-0,26
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow$	-0,76
	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{CN}^-$	-1,26
	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow$	-1,04
	$\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + 2\text{OH}^-$	-1,25
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{ZnCO}_3\downarrow + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + \text{CO}_3^{2-}$	-1,06
	$\text{ZnS}\downarrow + 2\text{e} = \text{Zn}\downarrow + \text{S}^{2-}$	-1,42

2. Термодинамические величины некоторых неорганических веществ при $T = 298^0$: и $P = 1$ атм

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔG^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К	Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔG^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К
1	2	3	4	5	6	7	8
Al ₂ O ₃ (к)	-1670	-1533	50,9	NiO(т)	-240	-212	33,1
Al(к)	0	0	28,4	Ni(т)	0	0	29,7
С(граф.)	0	0	5,7 –	NO(г)	90,3	86,7	210,7
CO(г)	-111	-137	197,5	NO ₂ (г)	33,5	51,8	240,2
CO ₂ (г)	-393	-395	213,7	NH ₄ (г)	-46,2	-33,2	192,6
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440	-1060	81,2	O ₂ (г)	0	0	205,0
Cr(к)	0	0	23,6	SO ₂ (г)	-296,9	-305,0	248
Fe(к)	0	0	27,2	SO ₃ (г)	-395,8	-280,0	256,7
Fe ₂ O ₃ (г)	-822,2	-744	87,4	Zr(к)	0	0	39,0
Fe ₃ O ₄ (г)	-1117	-1020	146,2	ZrCl ₄ (г)	-980,0	-887,0	173
H ₂ (г)	0	0	130,6	Ti(г)	0	0	30,7
H ₂ O(г)	-242	-229	188,7	TiO ₂ (г)	-1070	-890	50,3
H ₂ O(ж)	-286	-238	70,2	MgO(г)	-601	-569	26,9
Mn ₃ O ₄ (г)	-1385	-1280	149,0	Mg(г)	0	0	32,7
MnO(г)	-385	-480	61,5	Cl ₂ (г)	0	0	223
Mn(г)	0	0	32,0	PbO(г)	-217	-188	66,7
MgCl ₂ (г)	-642	-593	89,8	Pb(г)	0	0	65,0
MnO ₂	-519,65	465,99	53,14	CaO(г)	-635,5	-604,2	39,7
H ₂ S(г)	-21,0	-33,8	205,7				

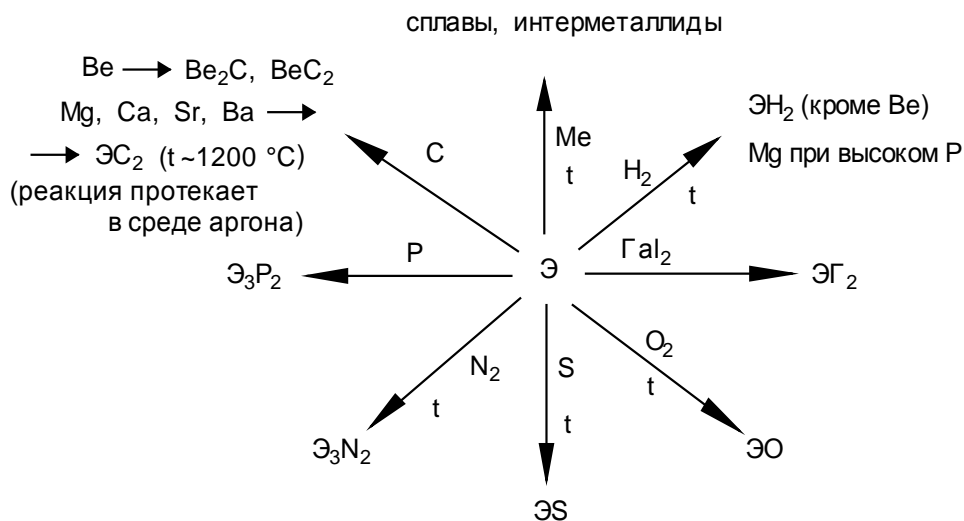
3. Таблица растворимости некоторых веществ в воде

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺
F ⁻	р	р	р	р	м	н	н	р	р	р	м	м	м	р	н	м	н	н	н	р
Cl ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	–	р
Br ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	–	р
I ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	н	р	н	–	м
OH ⁻	р	р	р	р	р	м	м	н	н	н	н	н	н	–	–	–	н	н	н	н
NO ₃ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	–
S ²⁻	р	р	р	р	р	р	р	–	–	–	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SO ₃ ²⁻	–	–	р	р	н	н	н	–	–	–	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–
SO ₄ ²⁻	р	р	р	р	н	м	р	р	р	р	р	р	р	м	м	р	р	н	р	р
PO ₄ ³⁻	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SiO ₃ ²⁻	н	–	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–	–	н	н	–	н
CO ₃ ²⁻	–	р	р	р	н	н	н	–	–	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–
HCOO ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р
CH ₃ COO ⁻	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р

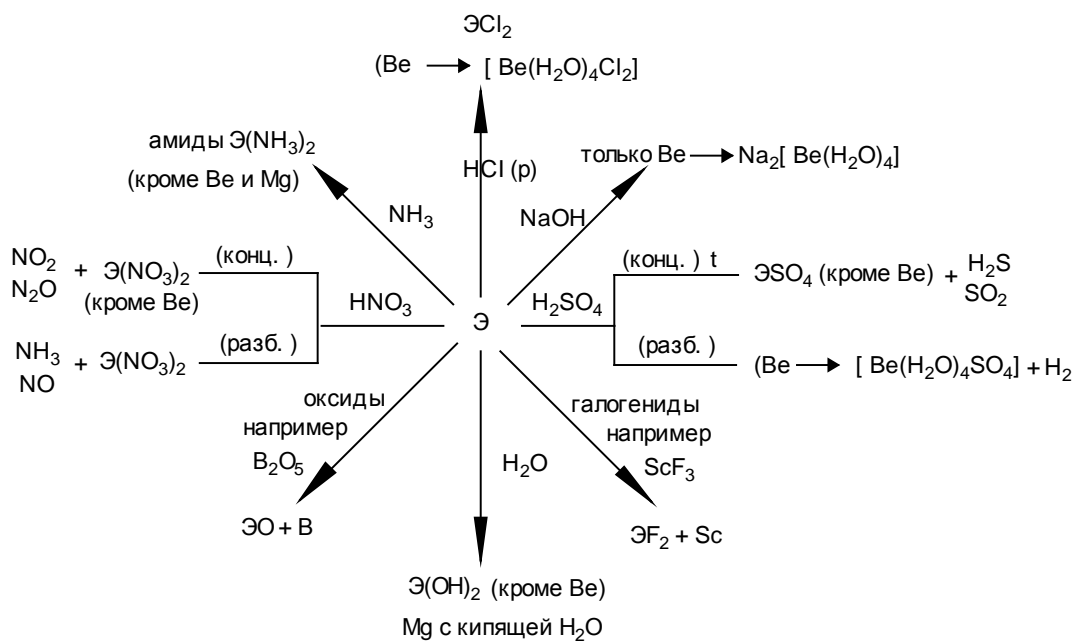
4. Произведения растворимости малорастворимых в воде веществ

при t = 25 0C

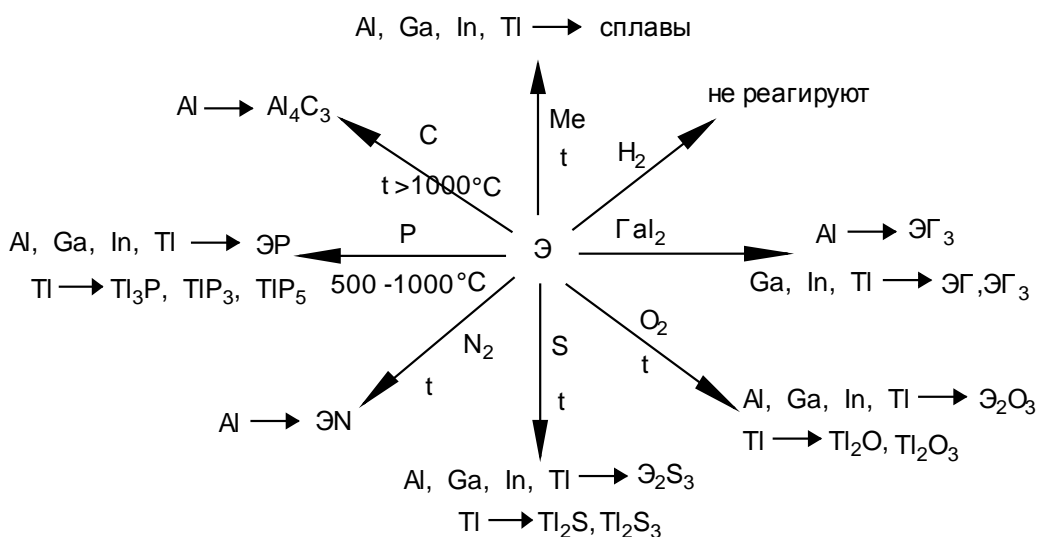
Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
BaCO ₃	8 × 10 ⁻⁹	CoCO ₃	1 × 10 ⁻¹²	Se(OH) ₃	1 × 10 ⁻²⁸
BaSO ₄	1 × 10 ⁻¹⁰	Fe(OH) ₂	4,8 × 10 ⁻¹⁶	SrSO ₄	2,8 × 10 ⁻⁷
BaCrO ₄	2,3 × 10 ⁻¹⁰	Fe(OH) ₃	4 × 10 ⁻³⁸	TeCl	1,5 × 10 ⁻⁴
Be(OH) ₂	2,7 × 10 ⁻¹⁰	FeS	4 × 10 ⁻¹⁹	PbCrO ₄	2,8 × 10 ⁻¹³
CaCO ₃	4,8 × 10 ⁻⁹	CuS	4 × 10 ⁻³⁸	PbI ₂	1,1 × 10 ⁻⁹
CaC ₂ O ₄	2,6 × 10 ⁻⁹	LiCO ₃	1,7 × 10 ⁻³	PbBr ₂	9,1 × 10 ⁻⁶
CaCrO ₄	7,1 × 10 ⁻¹¹	MgCrO ₄	1,2 × 10 ⁻³	PbCl ₂	1,7 × 10 ⁻⁵
CaSO ₄	6,1 × 10 ⁻⁵	MgCO ₃	4 × 10 ⁻⁵	PbCO ₃	1,5 × 10 ⁻¹³
Co(OH) ₃	1 × 10 ⁻²¹	Mg(OH) ₂	3,2 × 10 ⁻¹¹	PbSO ₄	1,8 × 10 ⁻⁸
Co(OH) ₂	2 × 10 ⁻¹⁶	Ni(OH) ₂	1,6 × 10 ⁻¹⁴	Zn(OH) ₂	1 × 10 ⁻¹⁷



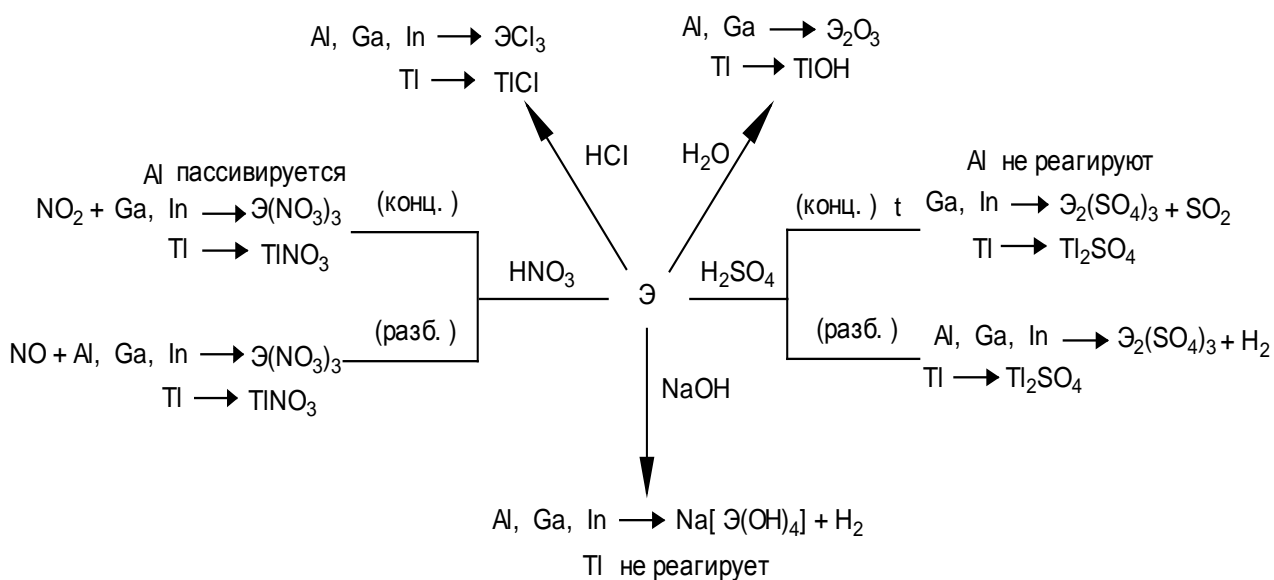
Взаимодействие металлов IIА-группы с простыми веществами



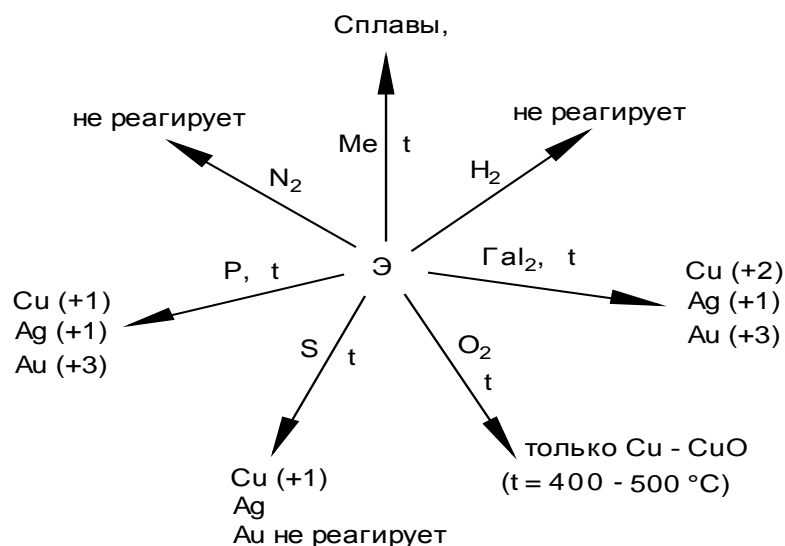
Химические свойства металлов IIА-группы



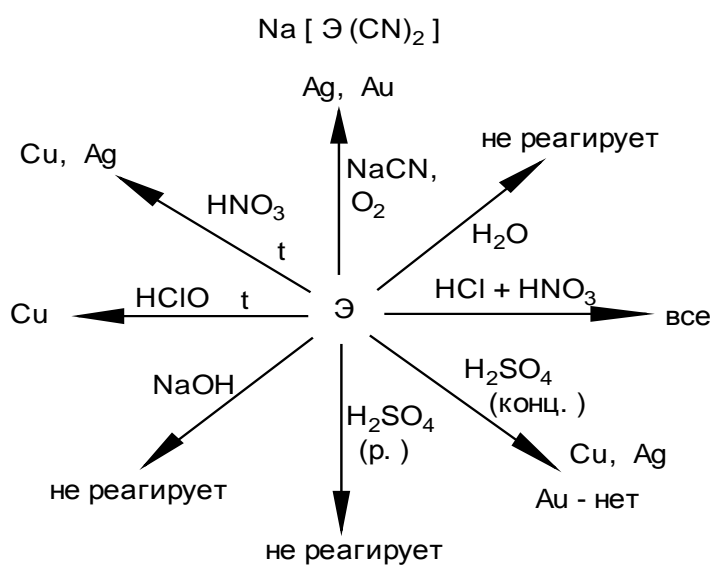
Взаимодействие металлов IIIA-группы с простыми веществами



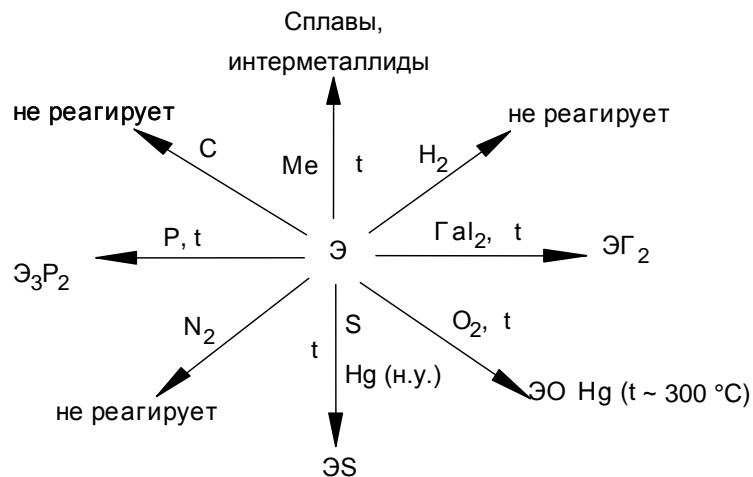
Химические свойства металлов IIIA-группы



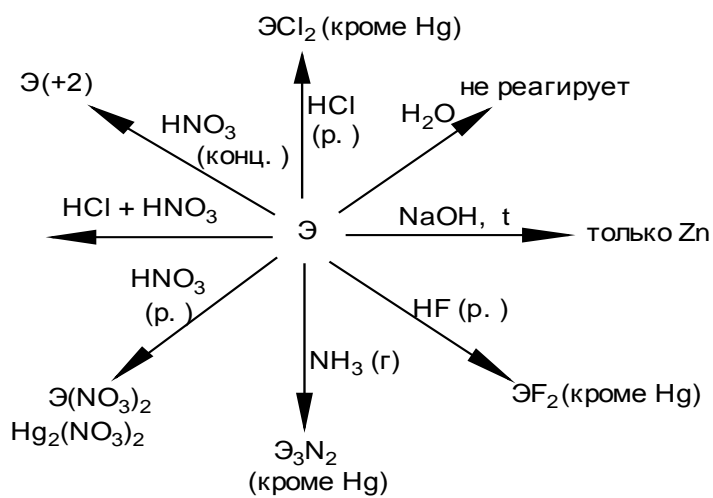
Взаимодействие металлов IV-группы с простыми веществами



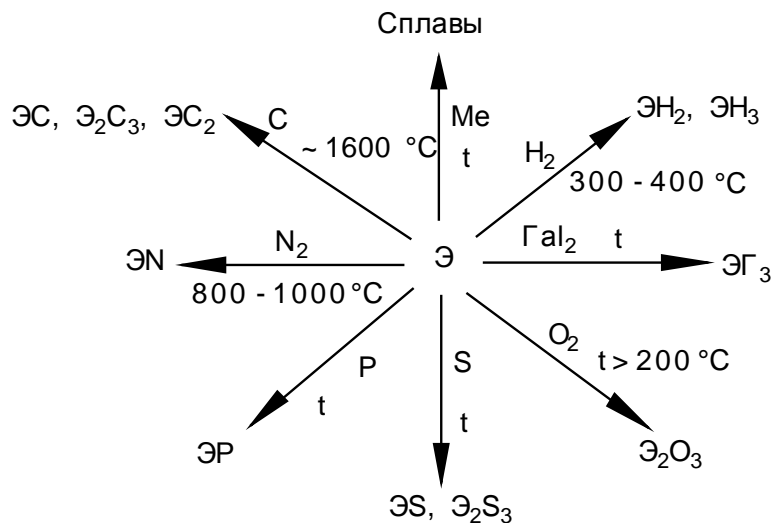
Химические свойства металлов IV-группы



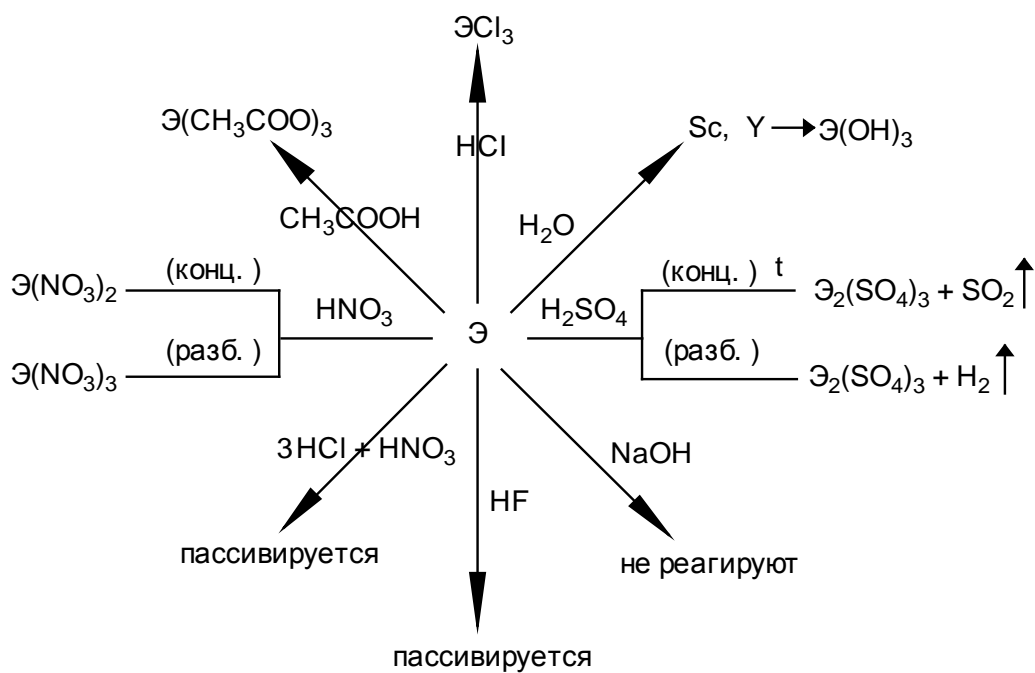
Взаимодействие металлов IIIA-группы с простыми веществами



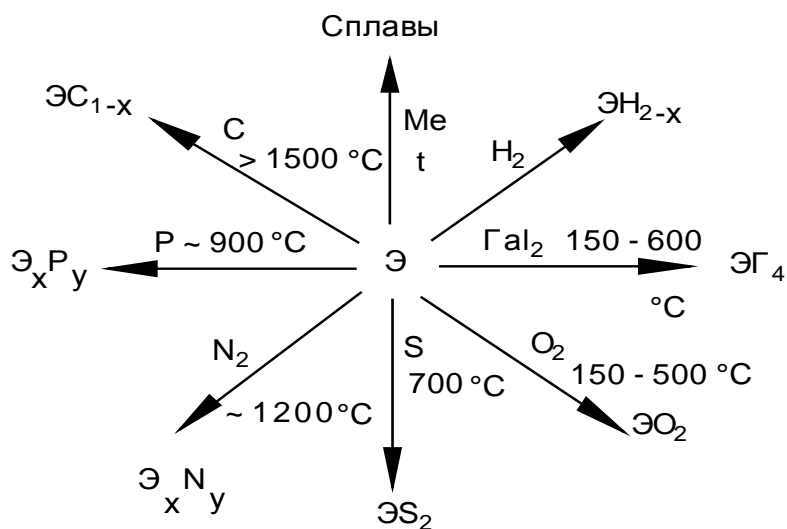
Химические свойства металлов IIIA-группы



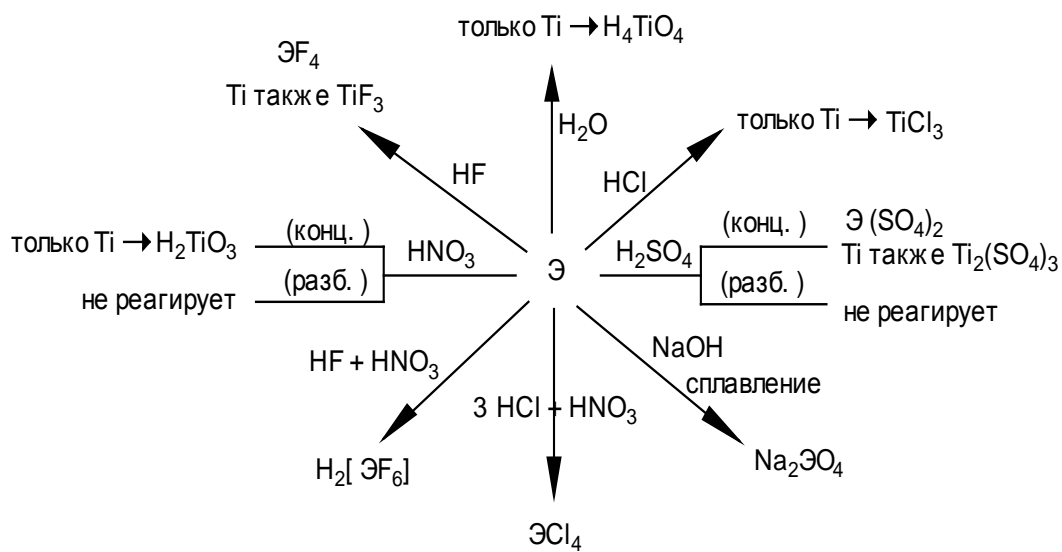
Взаимодействие металлов IIIВ-группы с простыми веществами



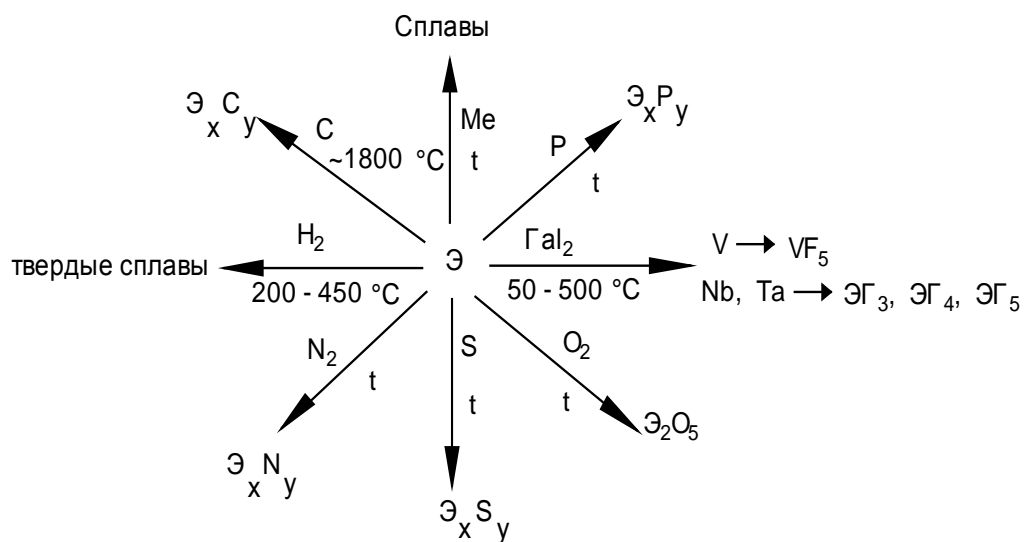
Химические свойства металлов IIIВ-группы



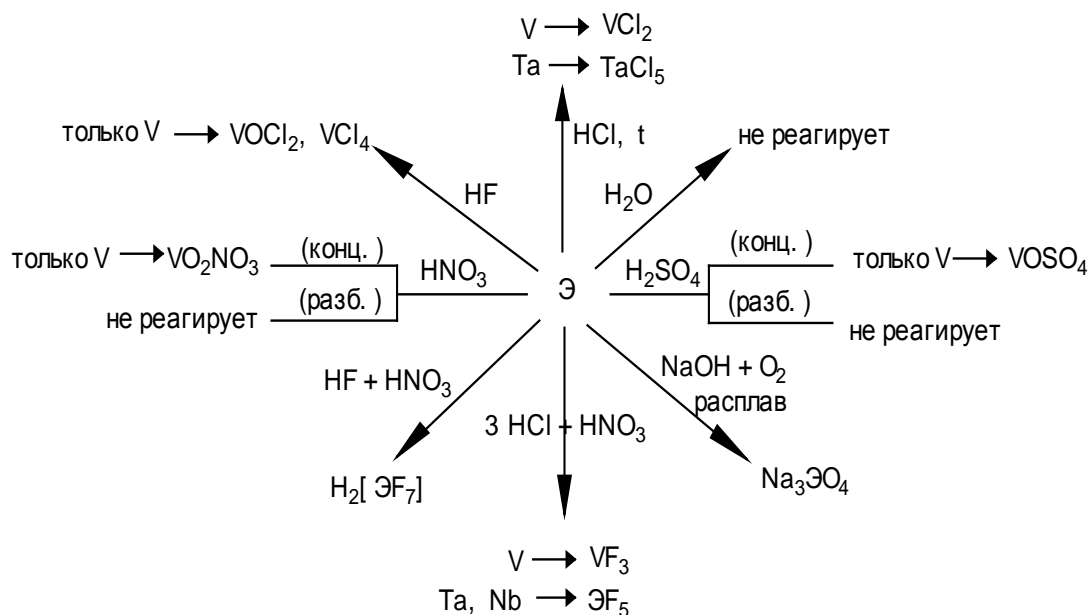
Взаимодействие металлов IVB-группы с простыми веществами



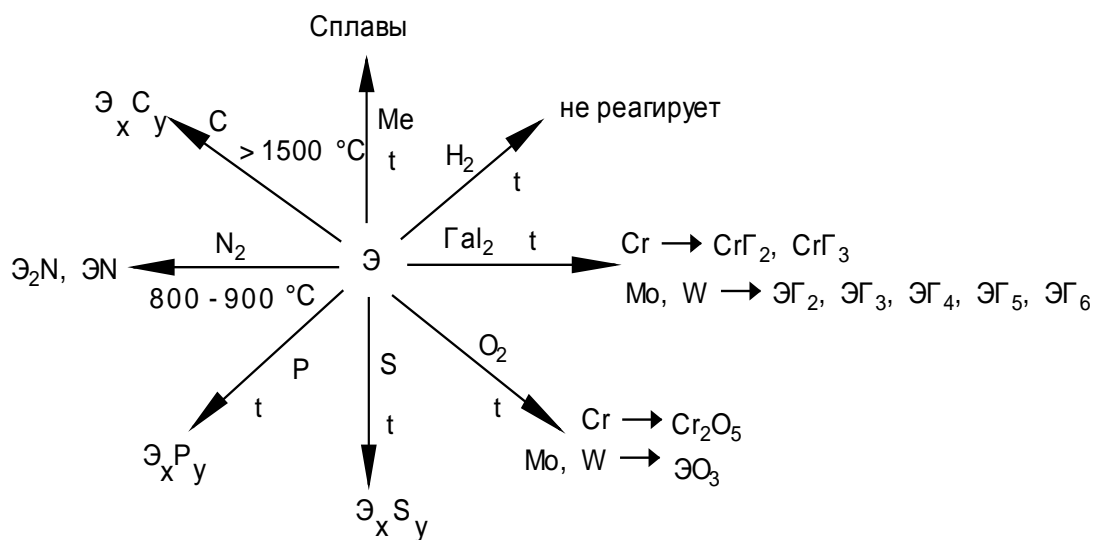
Химические свойства металлов IVB-группы



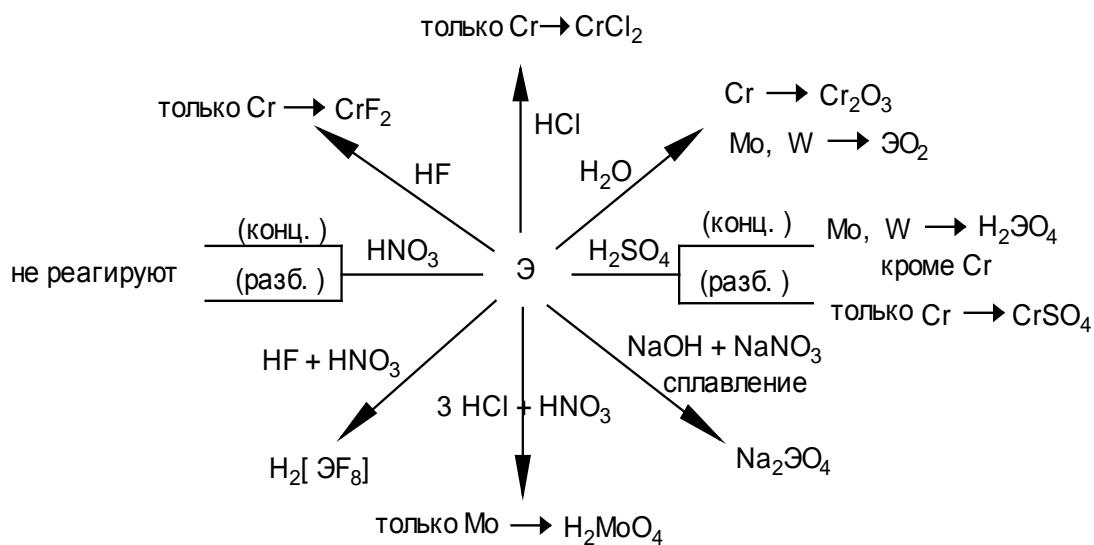
Взаимодействие металлов VB-группы с простыми веществами



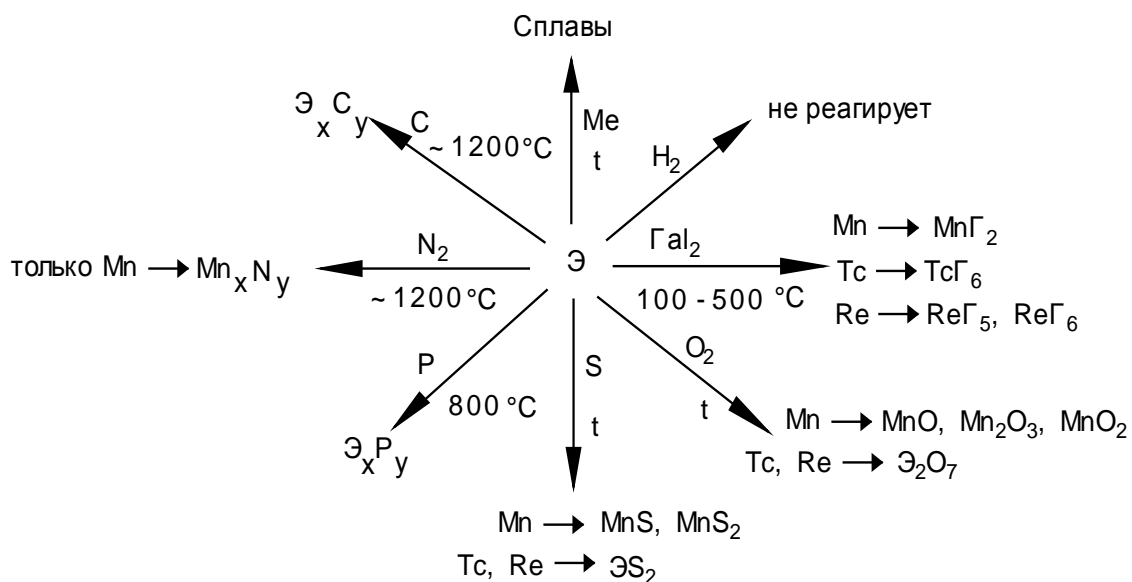
Химические свойства металлов VB-группы



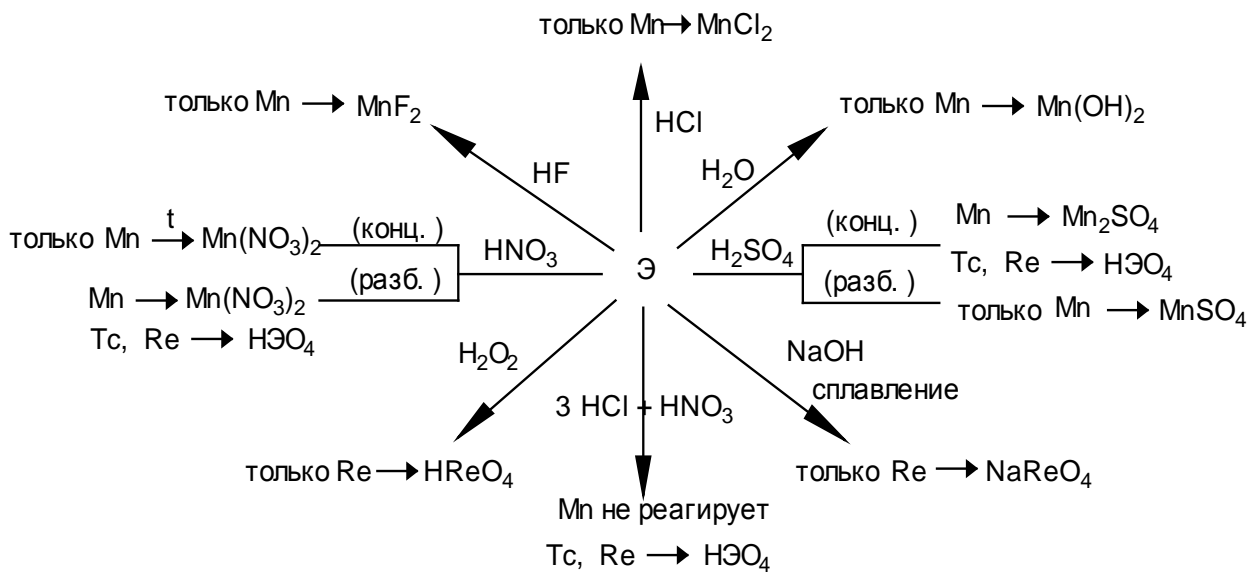
Взаимодействие металлов VIВ-группы с простыми веществами



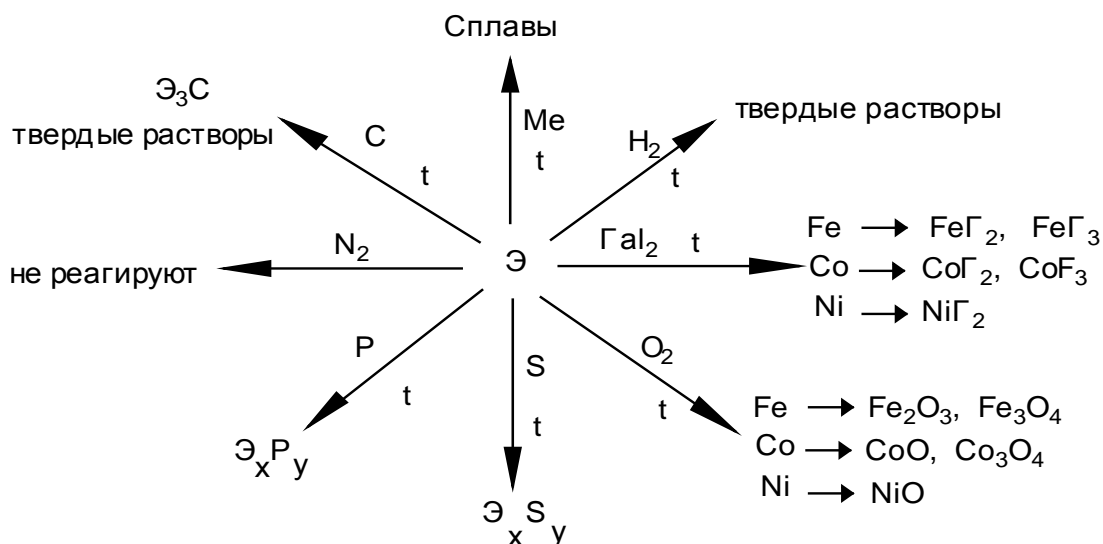
Химические свойства металлов VIВ-группы



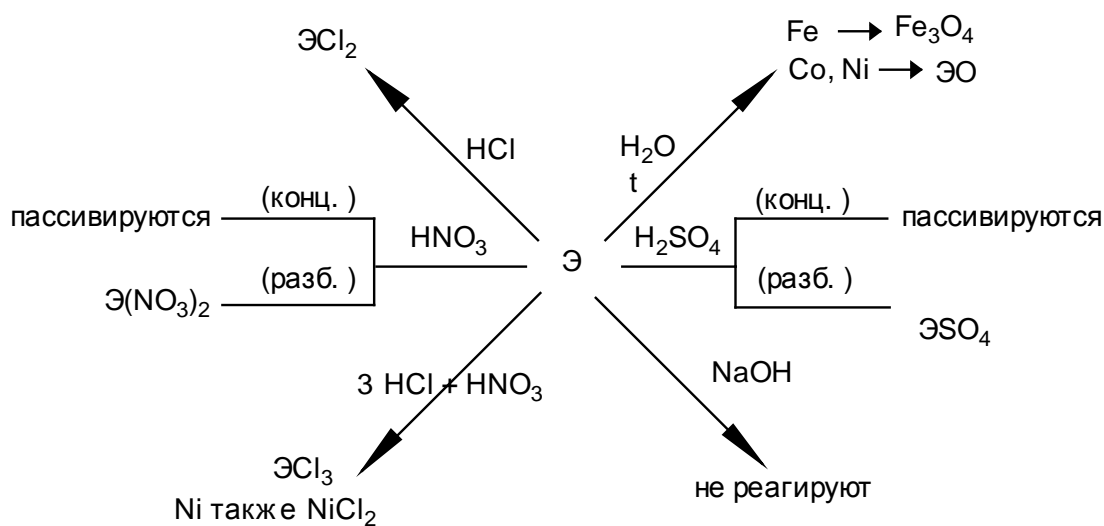
Взаимодействие металлов VIII-группы с простыми веществами



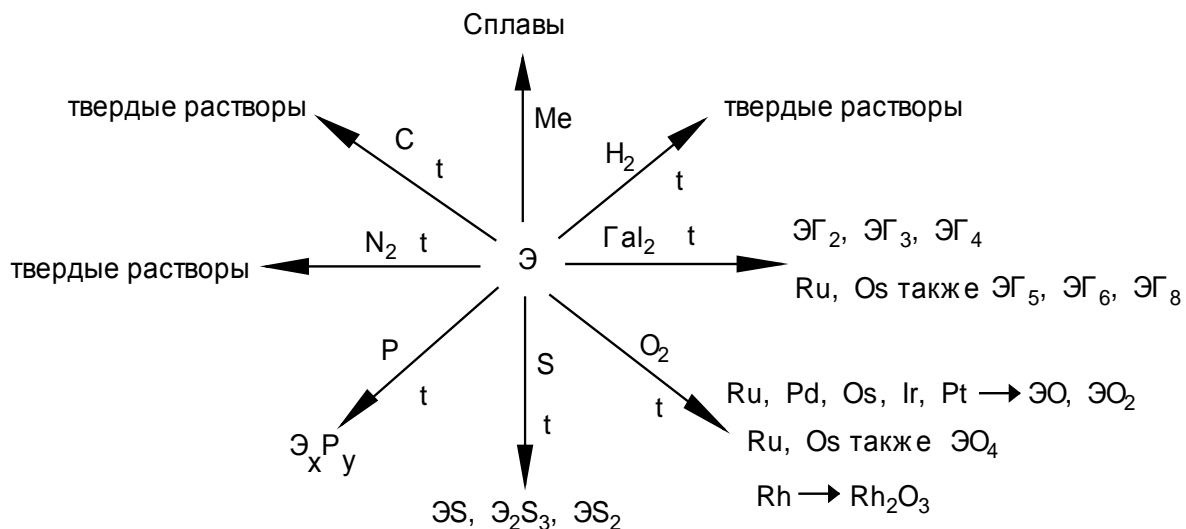
Химические свойства металлов VIII-группы



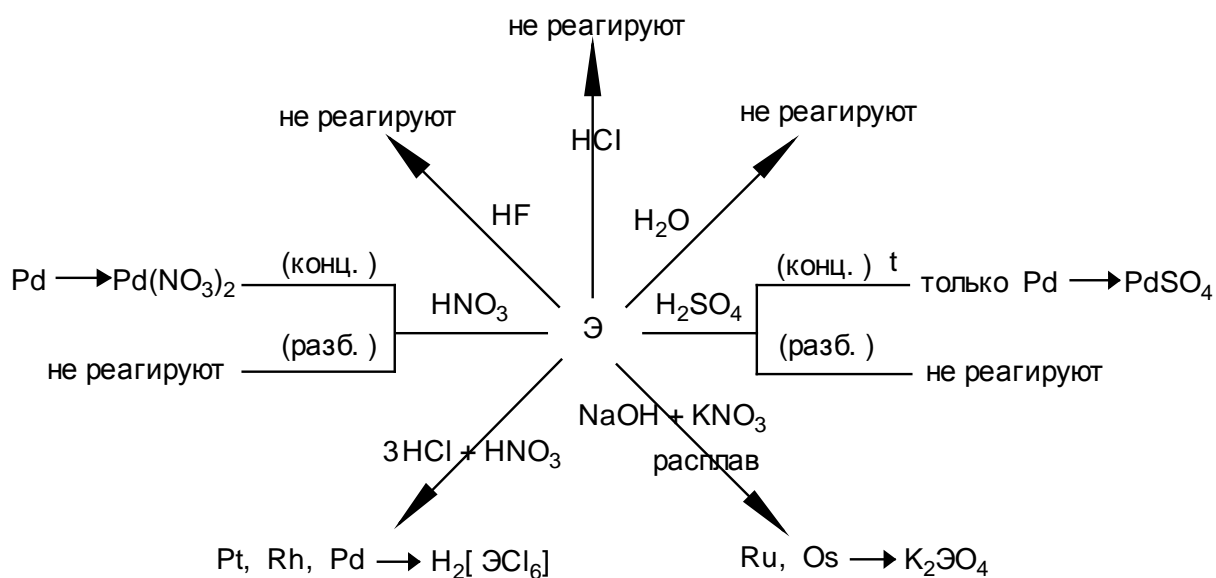
Взаимодействие металлов VIII-группы с простыми веществами



Химические свойства металлов VIII-группы



Взаимодействие металлов платиновой группы с простыми веществами



Химические свойства металлов платиновой группы
Институт цветных металлов и золота ФГОУ ВПО
Сибирский федеральный университет

Институт (факультет) _____

Кафедра _____

Специальность _____

Группа _____

ОТЧЕТ О ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

(тема)

Преподаватель _____
(подпись, дата) (ученое звание, степень, инициалы, фамилия)

Выполнил студент _____
(подпись, дата) (инициалы, фамилия)

Красноярск 2008

Библиографический список

Основной

1. Коржуков, Н. Г. Неорганическая химия [Текст] : учеб. пособие для вузов / Н. Г. Коржуков; под науч. ред. Г. М. Курдюмова / МИСИС. – М., 2004. – 512 с.
2. Коровин, Н. В. Общая химия [Текст] / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2002. – 558 с.
3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии / Н. В. Коровин, Э. М. Мингулина, Н. Г. Рыжова. М. : Высш. шк., 1998.
4. Пономарев, В. Д. Аналитическая химия (в двух частях). Ч.1 Теоретические основы. Качественный анализ / В. Д. Пономарев. – М. : Высш. шк., 2002. – 558 с.
5. Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа : учебник для вузов / под ред. А. Ю. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1999. – 494с.

Дополнительный

1. Теоретические основы неорганической химии : учеб. пособие / Г. Т. Королев, М. Г. Почекутова. – Красноярск : ГАЦМиЗ, 1999. – 108 с.
2. Основы курса химии : учеб. пособие / Г. А. Королева, Л. Н. Корытцева, Г. Т. Королев. – Красноярск : ГУЦМиЗ, 2005. – 32 с.
3. Химия металлов : учеб. пособие / Г. Т. Королев, Н. М. Вострикова. – Красноярск : ГОУ ВПО ГУЦМиЗ, 2005. – 172 с.
4. Виртуальная лабораторная работа «Скорость химической реакции и химическое равновесие»/ Н. М. Вострикова и др. //Компьютерные программы и инновации. – 2006. – № 12. – С. 74.
5. Вострикова, Н. М., Васина, Г.И. Обучающая программа «Коррозия металлов»/ Свидетельство об отраслевой регистрации разработки в ОФАП №7971. – 2007. – 26 МВ.
6. Вострикова, Н. М. Программа-тренажер «Гальванический элемент» / Н. М. Вострикова, Г. И. Васина // Свидетельство об отраслевой регистрации разработки в ОФАП №7972. – 2007. – 26 МВ.
7. Вострикова, Н. М. Программа-тренажер «Классы неорганических соединений» / Н. М. Вострикова, Г. И. Васина Свидетельство об отраслевой регистрации разработки в ОФАП №7973. – 2007. – 26 МВ.
8. Вострикова, Н. М. Обучающая программа «Электролиз» / Н. М. Вострикова, Г. И. Васина // Свидетельство об отраслевой регистрации разработки в ОФАП №7974. – 2007. – 26 МВ.