

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
для студентов нехимических специальностей

Часть 3

под редакцией д.х.н.,
профессора
С.Ф. Дунаева

2003

Практическое пособие по общей неорганической химии. Учебное пособие /., Азиева Л.М., Архангельская О.В., Батаева Е.В., Буданова А.А., Гузей Л.С., Грибанов А.В., Жмурко Г.П., Зайцев О.С., Захаров М.А., Кузнецов В.Н., Кучеренко Л.А., Лебедева О.К., Мешков Л.Л., Русняк Ю.И., Сафонов В.А., Серопегин Ю.Д., Тюльков И.А., Штепа В.И.

ГЛАВА 1. СТЕХИОМЕТРИЯ.....	7
1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	7
1.1.1. Вопросы по теме.....	8
1.2. РАБОТА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА	8
1.2.1. Введение в работу.....	8
1.2.2. Реактивы	9
1.2.3. Оборудование.....	9
1.2.4. Порядок выполнения эксперимента	9
1.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы	12
1.3. РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМУЛЫ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МЕДИ	12
1.3.1. Введение в работу.....	12
1.3.2. Реактивы	13
1.3.3. Оборудование.....	13
1.3.4. Порядок выполнения эксперимента	14
1.3.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы	15
1.4. Задачи	15
ГЛАВА 2. РАСТВОРЫ. ТИТРОВАНИЕ.	16
2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	16
2.1.1. Вопросы по теме:.....	18
2.2. РАБОТА 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ	18
2.2.1. Цель работы	18
2.2.2. Реактивы	18
2.2.3. Оборудование.....	18
2.2.4. Порядок выполнения эксперимента	19
2.2.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы	21
2.3. РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ.....	21
2.3.1. Цель работы	21
2.3.2. Реактивы	22
2.3.3. Оборудование.....	22
2.3.4. Порядок выполнения эксперимента	22
2.3.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы	24
2.4. РАБОТА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ	25
2.4.1. Цель работы	25
2.4.2. Реактивы	25
2.4.3. Оборудование.....	26
2.4.4. Порядок выполнения эксперимента	26
2.4.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы	27
2.5. РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ	27
2.5.1. Цель работы	27
2.5.2. Реактивы	28
2.5.3. Оборудование.....	28
2.5.4. Порядок выполнения эксперимента	28
2.5.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы	29
2.6. Задачи	29
ГЛАВА 3. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. КРИОСКОПИЯ.....	30
3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	30

3.1.1. Вопросы по теме.....	31
3.2. РАБОТА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТА ПО ТЕМПЕРАТУРЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЕГО РАСТВОРА	31
3.2.1. Цель работы.....	31
3.2.2. Реактивы	32
3.2.3. Оборудование.....	32
3.2.4.Порядок выполнения эксперимента	32
3.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:.....	34
3.3. РАБОТА 2. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В РАСТВОРЕ КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	34
3.3.1. Цель работы.....	34
3.3.2. Реактивы	34
3.3.3. Оборудование.....	34
3.3.4.Порядок выполнения эксперимента	34
3.3.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:.....	35
3.4. Задачи	35
ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	36
4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	36
4.1.1. Вопросы по теме:.....	39
4.2. РАБОТА 1. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	40
4.2.1. Цель работы:.....	40
4.2.2. Реактивы:	41
4.2.3. Оборудование:	41
4.2.4. Порядок выполнения эксперимента	41
4.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:.....	43
4.3. РАБОТА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ТИОСЕРНОЙ КИСЛОТЫ	44
4.3.1. Цель работы:.....	44
4.3.2. Реактивы:	45
4.3.3. Оборудование:	45
4.3.4. Порядок выполнения эксперимента	46
4.3.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:.....	48
4.4. РАБОТА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИДА КАЛИЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ	48
4.4.1. Цель работы:.....	48
4.4.2. Реактивы:	49
4.4.3. Оборудование:	50
4.4.4. Порядок выполнения эксперимента	50
4.4.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:.....	52
4.5. РАБОТА 4. КАТАЛИЗ И ИНГИБИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	52
4.5.1. Цель работы:.....	52
4.5.2. Реактивы:	53
4.5.3. Оборудование:	53
4.5.4. Порядок выполнения эксперимента	53
4.5.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:.....	54
4.6. Задачи:	55
ГЛАВА 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	56
5.1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	56
5.1.1. Вопросы по теме:.....	58

5.2. РАБОТА 1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	58
5.2.1. <i>Цель работы</i>	58
5.2.2. <i>Реактивы</i>	59
5.2.3. <i>Оборудование</i>	59
5.2.4. <i>Порядок выполнения работы</i>	59
5.2.5. <i>Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:</i>	61
5.3. РАБОТА 2. ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТА-НОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	
ВЕЩЕСТВ.....	62
5.3.1. <i>Цель работы</i>	62
5.3.2. <i>Реактивы</i>	62
5.3.3. <i>Оборудование</i>	62
5.3.4. <i>Порядок выполнения работы</i>	63
5.3.5. <i>Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:</i>	65
5.4. ЗАДАЧИ.....	65
ТЕМА 6. КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРНЫЕ СИСТЕМЫ.....	66
6.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	66
6.1.1. <i>Вопросы по теме:</i>	67
6.2. РАБОТА 1. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III).....	67
6.2.1. <i>Введение в работу</i>	67
6.2.2. <i>Реактивы:</i>	68
6.2.3. <i>Оборудование</i>	68
6.2.4. <i>Порядок выполнения эксперимента</i>	68
6.2.5. <i>Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:</i>	69
6.3. РАБОТА 2. ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	70
6.3.1. <i>Введение в работу</i>	70
6.3.2. <i>Реактивы:</i>	70
6.3.3. <i>Оборудование</i>	70
6.3.4. <i>Порядок выполнения эксперимента</i>	70
6.3.5. <i>Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:</i>	71
6.4. ЗАДАЧИ.....	71
ТЕМА 7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	72
7.1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	72
7.1.1. <i>Вопросы по теме</i>	74
7.2 РАБОТА 1. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И	
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ.....	74
7.2.1 <i>Цель работы</i>	74
7.2.2 <i>Реактивы</i>	76
7.2.3. <i>Оборудование</i>	76
7.2.4. <i>Порядок выполнения эксперимента</i>	76
7.2.5. <i>Что должен представить студент преподавателю при сдаче работы:</i>	77
7.3 РАБОТА 2. СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ КАТИОНА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В СОСТАВЕ	
ДВОЙНОЙ И КОМПЛЕКСНОЙ СОЛЕЙ.....	77
7.3.2 <i>Реактивы</i>	78
7.3.3. <i>Оборудование</i>	78
7.3.4. <i>Порядок выполнения эксперимента</i>	78
7.3.5. <i>Что должен представить студент преподавателю при сдаче работы:</i>	80
7.4 РАБОТА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА.....	80
7.4.1 <i>Цель работы</i>	80

7.4.2 Реактивы	82
7.4.3. Оборудование.....	82
7.4.4. Порядок выполнения эксперимента	82
7.4.5. Что должен представить студент преподавателю при сдаче работы:	82
7.5. Задачи	82
ГЛАВА 8. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ВЕЩЕСТВАМИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	
8.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	84
8.1.1. Вопросы по теме.....	84
8.2. РАБОТА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III), КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II), МЕДИ (II), СВИНЦА (II).....	85
8.2.1. Цель работы.....	85
8.2.2. Реактивы	86
8.2.3. Оборудование.....	86
8.2.4. Порядок выполнения эксперимента	86
8.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы	89
8.3. РАБОТА 2. ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ, МАСКИРУЮЩИЕ ПРИСУТСТВИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) И МЕДИ (II).....	89
8.3.1. Цель работы.....	89
8.3.2. Реактивы	90
8.3.3. Оборудование.....	90
8.3.4. Порядок выполнения эксперимента	90
8.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы	92
8.3. Задачи:	92
ГЛАВА 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	
93	
9.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	93
9.1.1 Вопросы по теме.....	96
9.2. РАБОТА 1. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ПОЛОЖЕНИЯ В РЯДУ НАПРЯЖЕНИЙ.....	96
9.2.1. Цель работы.....	96
9.2.2. Реактивы:	98
9.2.3. Оборудование.....	98
9.2.4. Порядок выполнения эксперимента	98
9.2.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы	100
9.3. РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ Э.Д.С. ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И PH РАСТВОРОВ.....	100
9.3.1. Цель работы.....	100
9.3.2. Реактивы:	101
9.3.3. Оборудование.....	101
9.3.4. Порядок выполнения работы	101
9.3.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы	103
9.4. РАБОТА 3 ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	104
9.4.1. Цель работы.....	104
9.4.2. Реактивы	104
9.4.3. Оборудование.....	104
9.4.4. Порядок проведения работы.....	105
9.4.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы	105
9.5. Задачи	105
ГЛАВА 10. ПРИЛОЖЕНИЕ	
106	

Глава 1. СТЕХИОМЕТРИЯ

1.1. Теоретическая часть

Стехиометрия — раздел химии, занимающийся изучением количественного состава веществ и относительных количеств, в которых вещества взаимодействуют друг с другом. Стехиометрические исследования количественного состава вещества позволяют установить его *химическую формулу*, а изучение количественных отношений между реагирующими веществами — *химическое уравнение* реакции. Соотношения, в которых вступают в реакцию вещества, называются стехиометрическими. Отметим, что уравнение химической реакции, как правило, не показывает ее механизма, т. е. реальной последовательности превращений атомов и молекул в процессе химического превращения, а только отражает закон сохранения массы (точнее, числа атомов элементов).

Основой для стехиометрических расчетов по химическим формулам и уравнениям является атомная масса химических элементов, которая определяется в атомных единицах массы (а. е. м.). **Атомная единица массы** (а.е.м.) равна 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C . В системе СИ ее значение составляет $(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$ кг.

В качестве основной единицы в химических расчетах используется единица количества вещества — *моль*. **Моль** — количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов (которые должны быть *специфицированы*, т. е. точно указаны), сколько содержится атомов в углероде-12 (^{12}C) массой 0,012 кг (точно). Число атомов или молекул, содержащихся в моле любого вещества, известно под названием **числа Авогадро** (N_A). Его общепринятое приближенное значение $6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Понятие моль используется и для химических элементов, и для соединений. Масса одного моля (молярная масса) вещества, выраженная в граммах, численно равна относительной (выраженной в а.е.м.) атомной или молекулярной массе. В расчете используется выражение

$$\nu = \frac{m}{M}, \quad (1.1)$$

где ν — количество вещества (моль), m — масса вещества (г), M — атомная или молекулярная масса вещества (г/моль).

Если одно или несколько веществ, получающихся в реакции, являются газами, то гораздо удобнее измерять в эксперименте их объемы, а не массы. В этом случае для пересчета объемов в количество вещества ν можно воспользоваться уравнением Клайперона-Менделеева:

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T, \quad (1.2)$$

где p — давление газа, V — объем, T — температура газа, R — универсальная газовая постоянная.

Универсальная газовая постоянная в зависимости от выбора единиц давления и объема имеет значения, приведенные в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Единицы измерения		Газовая постоянная, R	
Давление, p	Объем, V	Численное значение	Размерность
Па	м^3	8,314	$\text{Па}\cdot\text{м}^3/(\text{К}\cdot\text{моль}) = \text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$
атм	л	0,082	$\text{атм}\cdot\text{л}/(\text{К}\cdot\text{моль})$
мм рт. ст.	л	62,40	$\text{мм рт.ст.}\cdot\text{л}/(\text{К}\cdot\text{моль})$

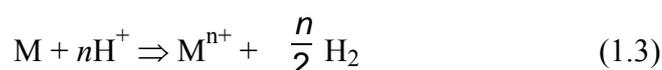
1.1.1. Вопросы по теме

- 1) Что такое атомная масса, молярная масса, порядковый номер и массовое число элемента?
- 2) В каких единицах измеряется атомная масса?
- 3) Сколько молекул содержится в 1 моль¹ водорода? Сколько атомов содержится в 1 моль водорода?
- 4) Чему равна масса 1 атома серы?
- 5) Какой объем занимает 1 моль атомов водорода при н.у.?

1.2. Работа 1. Определение молярной массы металла

1.2.1. Введение в работу

Целью настоящей работы является определение молярной массы металла по количеству водорода, вытесняемого известной навеской металла из кислоты, взятой в избытке. Соотношение между количествами вещества водорода и металла определяется уравнением реакции (1.3):



Если ввести обозначения: M — масса 1 моль исследуемого металла, г; m — масса взятой навески металла, г; n — валентность металла; ν_{H_2} — количество вещества (моль) - выделившегося в реакции водорода, то из стехиометрических соотношений:

эксперимент: $m \text{ — } \nu_{H_2}$

уравнение реакции: $M \text{ — } n/2$

масса 1 моль металла M может быть рассчитана по формуле:

¹ Единица измерения количества вещества моль не склоняется, являясь наименованием числа. Поэтому следует говорить: «В 1 моль вещества...» или «В моле вещества».

$$M = \frac{m \cdot n}{2\nu_{H_2}}. \quad (1.4)$$

Так как в эксперименте измеряется объем выделившегося водорода, количество вещества водорода ν_{H_2} найдем по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$\nu_{H_2} = \frac{p_{H_2} \cdot V_{H_2}}{R \cdot T}, \quad (1.5)$$

Подставив выражение (1.5) в уравнение (1.4) получим формулу для расчета молярной (атомной) массы металла:

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T \cdot n}{2p_{H_2} V_{H_2}} \quad (1.6)$$

При расчете атомной массы металла необходимо учесть, что в условиях эксперимента водород собирается над водой, поэтому общее давление газа в бюретке складывается из парциальных давлений водорода и водяного пара. Тогда парциальное давление водорода равно $p_{H_2} = p_{общ.} - p_{H_2O}$. Давление водяного пара при различных температурах приведено в табл. 1 Приложения.

1.2.2. Реактивы

Кристаллические вещества: навеска определяемого металла (Zn, Mg или Al).

Растворы: 24% HCl, 10 % KOH.

1.2.3. Оборудование

Прибор для определения атомной массы (рис. 1.1), состоящий из бюретки, пробирки Оствальда, резиновых трубок, зажимов, уравнительного сосуда; мерный цилиндр на 10 мл, металлический штатив.

1.2.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Определение атомной массы металла.

Соберите прибор, как показано на рис. 1.1. Для закрепления прибора используйте штатив.

Отсоедините двухколенную пробирку Оствальда и через уравнительный сосуд заполните бюретку водой примерно до нулевого уровня, при этом положение уравнительного сосуда должно быть таким, чтобы уровень жидкости находился в его нижней части (рис. 1.1а).

Надежность полученных результатов зависит от герметичности используемого прибора. Для ее проверки присоедините двухколенную пробирку к прибору, плотно вставив пробки, и опустите уравнительный сосуд вниз на 15–20 см (рис 1.1б). Если уровень воды в бюретке в первый момент несколько снизится, а за-

тем изменяться перестанет, прибор герметичен, если уровень воды при опускании уравнительного сосуда будет стремиться выровняться с уровнем воды в бюретке, прибор негерметичен. В этом случае необходимо устранить причину негерметичности или заменить прибор.

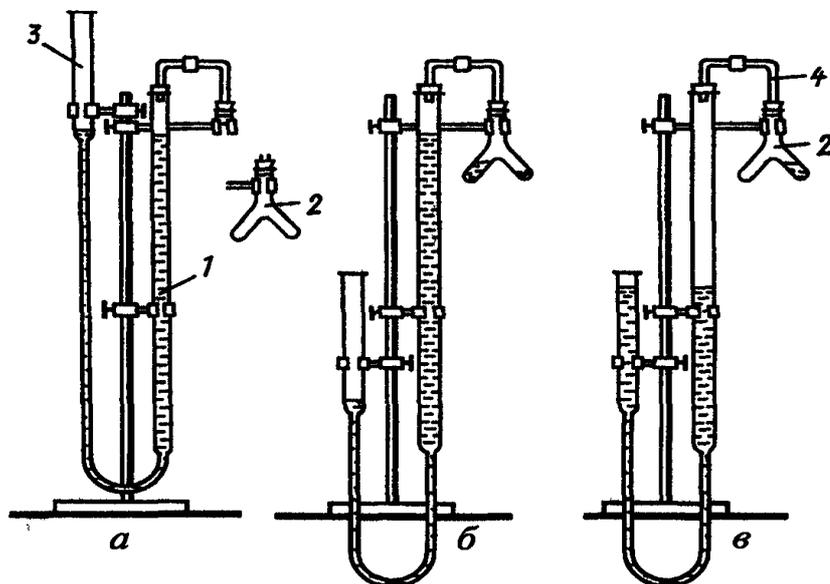


Рис.1.1 Прибор для измерения объема выделившихся в реакции газов.

В одно из колен пробирки Оствальда поместите навеску металла, предварительно записав его массу m в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Результаты опыта	
Навеска металла, m , г	
Начальный уровень воды в бюретке, мл	
Конечный уровень воды в бюретке, мл	
Объем вытесненного водорода, мл	
Температура опыта, K	
Атмосферное давление (Па, атм или мм.рт.ст.)	
Давление паров воды (Па, атм или мм.рт.ст.)	
Парциальное давление водорода (Па, атм или мм. рт. ст.)	

Таблица 1.3

n	M	Металл
1		
2		
3		
....		
Вывод:		

Рассчитайте объем (мл) 24% HCl ($\rho = 1,12$ г/мл) необходимой для опыта, исходя из того, чтобы объем всего выделившегося в эксперименте водорода не превысил объем бюретки. (Для определения атомной массы алюминия можно взять 10 % раствор KOH).

Рассчитанное количество кислоты с двойным или тройным избытком аккуратно налейте из мерного цилиндра во второе колено реакционной пробирки и присоедините пробирку к прибору.

После сборки еще раз проверьте герметичность прибора и установите одинаковые уровни воды в бюретке и уравнительном сосуде. Не надо добиваться, чтобы в начале эксперимента уровень воды в бюретке находился строго на нулевой отметке, он может быть несколько *ниже*. Обратите внимание на то, чтобы резиновый шланг, соединяющий бюретку и уравнительный сосуд, не имел перегибов и на отсутствие в нем перед началом опыта пузырьков воздуха.

Отметьте начальное значение уровня воды в бюретке по нижнему краю мениска с точностью до 0,01 мл и занесите его в табл. 1.2.

Поверните пробирку Оствальда так, чтобы кислота перелилась в колено с металлом. Если реакция идет слишком медленно, подогрейте пробирку в стакане с горячей водой. Водород, выделяющийся в результате взаимодействия металла с раствором кислоты (щелочи), вытесняет из бюретки воду. Уравнительный сосуд при этом надо опускать и во время опыта стараться держать воду в нем и в бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора было все время близким к атмосферному. Опыт считается законченным, когда в реакционной пробирке прекратится выделение пузырьков водорода, а температура раствора понизится, и будет равняться комнатной.

После того как опыт закончен, приведите давление газа внутри бюретки к атмосферному. Для этого переместите уравнительный сосуд так, чтобы уровни воды в бюретке и в уравнительном сосуде совпали (рис. 1.1в). Определите положение уровня воды в бюретке с точностью до 0,01 мл и занесите результат в табл. 1.2.

Вопросы и задания:

- 1) Подставляя различные численные значения валентности n в уравнение (1.2), рассчитайте возможные атомные массы исследуемого металла по формуле 1.6 и занесите результаты в табл. 1.3.
- 2) На основании полученных результатов определите металл.
- 3) Вычислите величину относительной ошибки полученного значения атомной массы металла по сравнению с табличной величиной.
- 4) Почему, при измерении объема выделившегося водорода, необходимо совпадение уровней воды в бюретке и в уравнительном сосуде?
- 5) При каком давлении (большем или меньшем по сравнению с атмосферным) находится водород в приборе для определения атомной массы, если уровень воды в уравнительном сосуде будет:
 - а) выше уровня воды в бюретке;
 - б) ниже уровня воды в бюретке;
 - в) на одном уровне с уровнем воды в бюретке?

1.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы

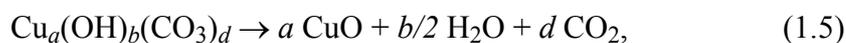
1. Расчеты
 - а) объема соляной кислоты (гидроксида калия), необходимой для опыта;
 - б) количества выделившегося водорода;
 - в) атомной массы металла.
2. Заполненные таблицы 1.2 и 1.3.
3. Выводы о том, какой металл был использован в работе.
4. Расчет относительной ошибки определения молярной массы металла.

1.3. Работа 2. Определение формулы основного карбоната меди

1.3.1. Введение в работу

Существует несколько веществ различного состава, являющихся основными карбонатами меди: малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, аурихальцит $\text{Cu}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Формулы всех этих веществ обобщенно можно записать как $\text{Cu}_a(\text{OH})_b(\text{CO}_3)_d$. При такой записи, определение формулы основного карбоната меди сводится к нахождению коэффициентов a , b и d .

Численные значения индексов a , b и d в формуле основного карбоната связаны со стехиометрическими коэффициентами в реакции его разложения:



и значит, могут быть определены экспериментально по количествам образовавшихся веществ CuO , H_2O и CO_2 .

Разложение основного карбоната меди проводят в специально собранном приборе (рис. 1.2).

Навеску вещества нагревают в пробирке, которая соединена с поглотительными склянками. Газообразные продукты разложения (углекислый газ и вода) улавливаются соответствующими реагентами, и их массу определяют по весу поглотительных склянок. Оставшийся после нагревания в пробирке оксид меди также взвешивают. Полноту прохождения реакции контролируют по двум критериям. Первый — это изменение окраски исходного вещества: карбонаты меди имеют светло-зеленый или синий цвет, а оксид меди — черный. Вторым — отсутствие воды на стенках реакционной пробирки. После определения массы определяют количества вещества продуктов разложения основного карбоната и нормируют² их на наименьшее количество вещества. В результате получают

² Нормирование используется для приведения полученных коэффициентов химической реакции к целочисленным значениям. Например, для реакции:

стехиометрические коэффициенты в реакции (1.5) и соответственно индексы a , b и d в формуле исследуемого основного карбоната меди.

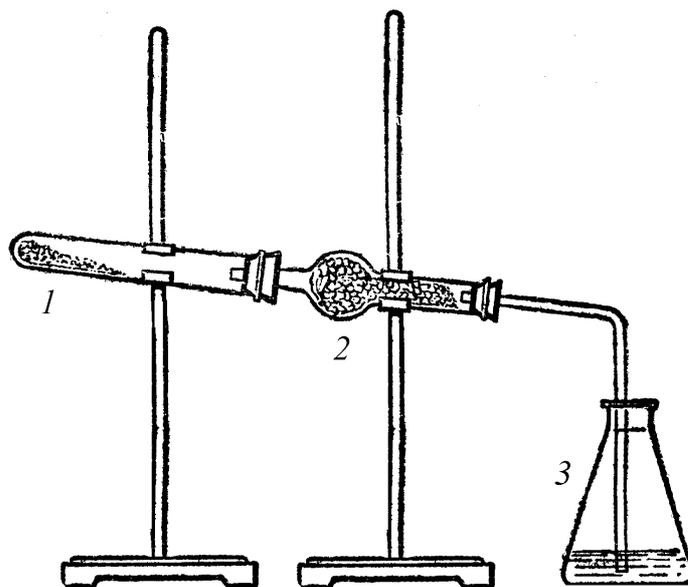


Рис. 1.2. Прибор для проведения реакции разложения основного карбоната меди

- 1 — пробирка с исследуемым веществом;
 2 — поглотительная склянка (с поглотителем для воды);
 3 — поглотительная склянка (с поглотителем для углекислого газа).

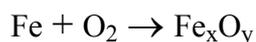
1.3.2. Реактивы

Кристаллические вещества: навеска основного карбоната меди; $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или CuSO_4 безводный

Растворы: насыщенные $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

1.3.3. Оборудование

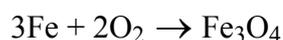
Тугоплавкая пробирка, весы, газовая горелка, газоотводная трубка с пробкой, 2 штатива с лапками, две поглотительные склянки, в качестве которых могут быть использованы хлоркальциевая трубка, U-образная трубка, колба.



экспериментально установлено, что с 0,15 моль Fe прореагировало 0,10 моль O_2 . Тогда последовательность действий для определения стехиометрических коэффициентов следующая:

$$\begin{array}{r} \text{Fe} \text{ — } \text{O}_2 \\ 0,15 \text{ — } 0,10 \\ 1,5 \text{ — } 1,0 \\ 3 \text{ — } 2 \end{array}$$

и соответственно уравнение реакции:



1.3.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 2. Определение формулы основного карбоната меди

Соберите прибор из пробирки, двух поглотительных склянок и газоотводной трубки, как это показано на рис. 1.2. В первую поглотительную склянку поместите поглотитель для воды — $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^3$ или безводный CuSO_4 . Взвесьте склянку с поглотителем. Вес запишите в таблицу 1.4.

Во вторую склянку поместите поглотитель для углекислого газа — насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Раствора должно быть не менее 25 мл на каждый грамм основного карбоната. Взвесьте склянку с поглотителем. Вес запишите в таблицу 1.4.

Навеску основного карбоната меди (2–4 г) перенесите в предварительно взвешенную пробирку и снова взвесьте ее. Результаты взвешивания запишите в таблицу 1.4.

Осторожно прогрейте пробирку с исследуемым веществом по всей длине пламенем газовой горелки. Затем небольшим пламенем нагревайте ее до полного разложения вещества. Старайтесь, чтобы вода не закипала на стенках пробирки. После окончания реакции отсоедините от прибора поглотительные склянки и взвесьте их. Результаты запишите в таблицу 1.4.

.Таблица 1.4

Масса пустой пробирки, г	m_1	
Масса пробирки с основным карбонатом меди, г	m_2	
Масса навески основного карбоната меди, г	$m_2 - m_1$	
Масса поглотительной склянки (для поглощения CO_2) до опыта, г	m_3	
Масса поглотительной склянки (для поглощения CO_2) после опыта, г	m_4	
Масса CO_2, г	$m_4 - m_3$	
Масса поглотительной склянки (для поглощения H_2O) до опыта, г	m_5	
Масса поглотительной склянки (для поглощения H_2O) после опыта, г	m_6	
Масса H_2O, г	$m_6 - m_5$	
Масса пробирки с оксидом меди, г	m_7	
Масса CuO , г	$m_7 - m_1$	

Пробирку с оксидом меди взвесьте только после того, как она остынет

Таблица 1.5

Продукты разложения	m , г	ν , моль	Стехиометрические коэффициенты	
			a	b
CuO			a	
CO ₂			b	
H ₂ O			d	

Вопросы и задания

- 1) *Занесите в таблицу 1.5 массы продуктов разложения основного карбоната меди. Выполняется ли закон сохранения массы в проведенном опыте?*
- 2) *Рассчитайте количества вещества продуктов разложения основного карбоната меди. Занесите их в таблицу 1.5.*
- 3) *Определите стехиометрические коэффициенты в реакции разложения исследуемого основного карбоната меди. Запишите их в таблицу 1.5.*
- 4) *Напишите формулу исследуемого основного карбоната меди и назовите его.*

1.3.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы

1. Заполненные таблицы 1.4 и 1.5.
2. Ответы на вопросы к опытам
3. Формулу основного карбоната меди и уравнение реакции его разложения.

1.4. Задачи

- 1) Чему равен объем 1 моль идеального газа при 25^oC и давлении 1 атм?
- 2) Определите металл, если его навеска 0,11 г вытесняет из кислоты 40 мл водорода при 22^oC и 101,9 кПа.
- 3) Какова масса магния, прореагировавшего с избытком серной кислоты, если в результате реакции при давлении 89,9 кПа и температуре 20^oC выделилось 32 мл водорода? Водород был собран над водой. Давление водяных паров приведено в табл. Приложения.
- 4) Рассчитайте объем CO₂, который выделится при разложении 3 г малахита при температуре 600^oC и давлении 1 атм.

³ При использовании хлоркальциевой трубки вложите с обоих ее концов маленькие кусочки ваты, чтобы поглотитель не высыпался.

Глава 2. РАСТВОРЫ. ТИТРОВАНИЕ.

2.1. Теоретическая часть

Раствором называется многокомпонентная гомогенная система.

Концентрация раствора — относительное содержание данного компонента в системе. Наиболее распространенными способами выражения концентрации являются: массовая доля, молярность, моляльность и титр раствора⁴.

Массовая доля — отношение массы растворенного вещества (m_i) к массе раствора (m):

$$w = m_i / m \quad (2.1)$$

Массовая доля, выраженная в процентах, называется *процентной концентрацией* и соответствует числу граммов растворенного вещества в 100 г раствора:

$$w(\%) = (m_i / m) \cdot 100 . \quad (2.2)$$

Молярность, молярная концентрация C — отношение количества растворенного вещества ν_i (моль) к объему раствора V (л) или количество вещества в 1 л раствора:

$$C = \nu_i / V . \quad (2.3)$$

Моляльность, моляльная концентрация C_m — отношение количества растворенного вещества ν_i (моль) к массе m (кг) растворителя или количество вещества в 1 кг растворителя:

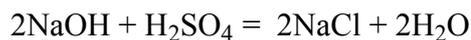
$$C_m = \nu_i / m \quad (2.4)$$

Титр раствора T — отношение массы растворенного вещества (г) к объему раствора (мл), или масса растворенного вещества в 1 см³ (мл) раствора:

$$T = m_i / V \quad (2.5)$$

Для определения концентраций растворов используется метод ***титриметрического объемного анализа (титрование)***. Сущность титриметрического метода анализа состоит в том, что к раствору известной концентрации (стандартному раствору) добавляют раствор, концентрацию которого нужно определить (титруемый раствор), до того момента, когда определенная система индикации не укажет на конец протекания реакции между веществами в этих растворах. Этот момент называется ***точкой эквивалентности***. Например, если в качестве стандартного и титруемого растворов используются кислоты и основания (кислотно-основное титрование), то достижение точки эквивалентности означает полное прохождение реакции нейтрализации:

⁴ Согласно системе СИ к понятиям концентрации следует относить только массовую и молярные концентрации.



Для определения точки эквивалентности используют вспомогательные вещества — индикаторы. При кислотном-основном титровании в качестве индикаторов чаще всего применяют метиловый оранжевый, который меняет свою окраску в слабокислой среде, или фенолфталеин, переходная точка которого находится в слабощелочной среде.

Выбор вещества для стандартного раствора определяется в числе других факторов устойчивостью веществ и растворов при хранении в обычных условиях. Нельзя, например, в качестве вещества для стандартного раствора применять твердую щелочь, которая взаимодействует с водяными парами и углекислым газом, всегда содержащимися в воздухе. Поэтому гораздо чаще для приготовления стандартных растворов используются не щелочи, а вещества, растворы которых имеют сильнощелочную реакцию: безводный карбонат натрия Na_2CO_3 (сода), кристаллогидрат карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллическая сода) или кристаллогидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура).

Объемы и концентрации стандартного и титруемого растворов при кислотном-основном титровании связаны между собой следующим соотношением:

$$V_k \cdot n_k \cdot C_k = V_o \cdot n_o \cdot C_o, \quad (2.6)$$

где n_k и n_o — число ионов водорода или гидроксид-ионов соответственно в кислоте или основании, способных принимать участие в реакции нейтрализации.

Методом кислотного-основного титрования иногда пользуются для определения молярной массы органических кислот. Определив по формуле (2.6) молярность титруемого раствора кислоты, ее молярную массу рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{m_k \cdot n_k}{C_o \cdot n_o \cdot V_o}, \quad (2.7)$$

где m_k — навеска исследуемой кислоты, а M — ее молярная масса

Метод кислотного-основного титрования находит также применение при определении жесткости воды.

Жесткость воды определяется присутствием в ней катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионов HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и др. Анионы определяют два вида жесткости воды — временную (карбонатную), обусловленную присутствием гидрокарбонатов магния и кальция, и постоянную (некарбонатную), обусловленную присутствием сульфатов или хлоридов магния и кальция.

Количественно жесткость воды выражают числом ммоль катионов кальция или магния, содержащихся в 1 л воды.

По величине жесткости воду характеризуют как:

- 1) мягкую — до 2 ммоль,
- 2) среднюю — 2–10 ммоль;
- 3) жесткую — более 10 ммоль.

2.1.1. Вопросы по теме:

- 1) *Какие способы выражения концентрации раствора существуют?*
- 2) *Что такое титр раствора? Чем он отличается от плотности?*
- 3) *В каких единицах выражается массовая доля, молярная, моляльная концентрации раствора, титр?*
- 4) *Для чего применяется метод кислотно-основного титрования?*
- 5) *Какие вещества нельзя использовать для приготовления стандартных растворов в кислотно-основном титровании? Почему?*
- 6) *Напишите уравнение реакции сильной кислоты с солью слабой кислоты в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.*
- 7) *Что такое жесткость воды? В каких единицах она выражается?*

2.2. Работа 1. Приготовление растворов заданной концентрации

2.2.1. Цель работы

Данная работа позволяет ознакомиться с различными методами приготовления растворов заданной концентрации.

Растворы определенной концентрации готовят следующими методами:

- 1) из фиксаналов;
- 2) растворением известной массы твердого вещества в определенной массе или объеме растворителя или раствора;
- 3) разбавлением концентрированных растворов.

Фиксанал (стандарт-титр, первичный стандарт) – точно определенное количество вещества (твердое или раствор), содержащееся в ампуле и предназначенное для приготовления раствора определенной концентрации. Фиксаналы используют для быстрого приготовления растворов с заранее известной концентрацией. Использование других методик такой точности не дает, так как большинство веществ, из которых готовят растворы, трудно получить химически чистыми. Например, серная кислота H_2SO_4 всегда содержит воду, гидроксид натрия NaOH — гигроскопическую воду и некоторое количество Na_2CO_3 вследствие поглощения CO_2 из воздуха и т. д.

2.2.2. Реактивы

Кристаллические вещества: NaOH ; фиксанал 0,05M Na_2CO_3 ;

Растворы: фиксанал 0,1 M HCl ; 20% H_2SO_4 ($\rho = 1,143$ г/мл).

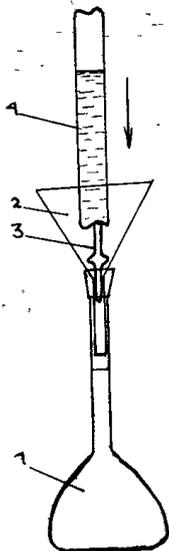
2.2.3. Оборудование

Мерные колбы на 1000 и 100 мл, стеклянная воронка, бойки, промывалка с дистиллированной водой, молоточек для разбивания ампулы фиксанала, мерный цилиндр 10 мл, весы технические, шпатель, бюкс (на ~20 г вещества).

2.2.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Приготовление 0,10 М раствора HCl из фиксанала

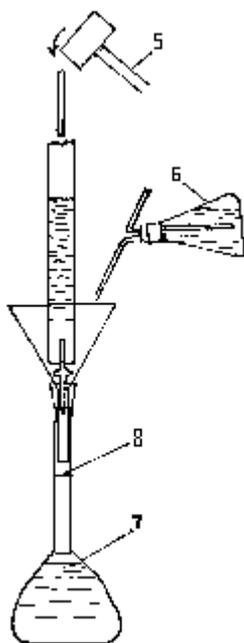
В мерную колбу(1) емкостью 1000 мл вставьте воронку(2) диаметром 8-10 см. В



воронку поместите боек(3) (набор бойков есть в каждом наборе ампул с фиксаналами), утолщение которого не позволяет ему провалиться в воронку. Если боек правильно установлен в воронку, его острый конец должен быть направлен вертикально вверх (рис.2.1).

Возьмите ампулу(4), в которую запаковано необходимое для приготовления 1л 0,1 М раствора HCl количество вещества (фиксанал). Ампула имеет углубления с двух сторон. Ударьте одним из этих углублений об острый конец бойка. Затем с помощью специального молоточка(5) другим бойком пробейте другое углубление ампулы, как это показано на рис. 2.2.

Рис 2.1. Приготовление раствора из фиксанала



Не изменяя положения ампулы, дайте стечь ее содержимому в колбу и тщательно промойте ее изнутри с помощью промывалки(6) дистиллированной водой (объем воды должен быть равен примерно 6-ти кратному объему ампулы). Затем удалите пустую ампулу. Доведите объем раствора в мерной колбе(7) дистиллированной водой до метки(8), закройте ее пробкой и тщательно перемешайте.

Рис.2.2. Смыв водой остатков растворяемого вещества из фиксанала

Вопросы и задания:

- 1) Объясните, почему растворы соляной кислоты не используются в качестве стандартных?
- 2) Рассчитайте объем 36%-ной соляной кислоты ($\rho = 1,183 \text{ г/мл}$), необходимый для приготовления 1000 мл 0,1М раствора.

Опыт 2. Приготовление 0,1 М раствора H₂SO₄ разбавлением

Рассчитайте объем 20%-ного раствора серной кислоты, который необходим для приготовления 100 мл 0,1 М H₂SO₄.

В мерную колбу на 100 мл влейте примерно на 1/3 часть ее объема дистиллированной воды и отмеренный при помощи цилиндра рассчитанный объем 20%-ной серной кислоты. Перемешайте раствор и, постепенно приливая дистиллированную воду, доведите объем раствора в колбе до метки.

Приготовленный раствор используйте в опыте 7.

Вопросы и задания

- 1) Рассчитайте объем 96%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,840$ г/мл) необходимый для приготовления 250 мл 20%-ного раствора ($\rho = 1,143$ г/мл).
- 2) Можно ли использовать раствор серной кислоты в качестве стандартного?

Опыт 3. Приготовление 0,1 М раствора NaOH из кристаллического вещества

Рассчитайте массу кристаллического NaOH, которая необходима для приготовления 100 мл 0,1 М раствора щелочи.

Взвесьте в бюксе (с точностью до 0,01 г) рассчитанную навеску.

В мерную колбу на 100 мл налейте дистиллированной воды на 1/3 часть от ее объема. Осторожно, через воронку перенесите в нее навеску щелочи. Остатки вещества в воронке смойте в колбу.

При непрерывном перемешивании растворите все кристаллы щелочи.

Доведите объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и еще раз тщательно его перемешайте.

Приготовленный раствор используйте в опытах 6, 7.

Вопросы и задания

- 1) Почему раствор NaOH нельзя использовать в качестве стандартного?
- 2) Рассчитайте возможное отклонение (%) концентрации приготовленного раствора от заданной, если точность взвешивания составляет $\pm 0,04$ г.

Опыт 4. Приготовление 0,05 М раствора Na₂CO₃ из фиксанала

Возьмите ампулу с фиксаналом 0,05 М раствора Na₂CO₃. Осторожно перенесите навеску соды из фиксанала в мерную колбу (1000 мл), как описано в опыте 1. Налейте в колбу дистиллированной воды на 1/3 часть ее объема и при непрерывном перемешивании растворите все кристаллы соды.

Доведите объем раствора до метки дистиллированной водой и еще раз тщательно перемешайте.

Приготовленный стандартный раствор используйте в опыте 5.

Вопросы и задания

- 1) *Рассчитайте массу кристаллического $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которая необходима для приготовления 100 мл 0,05М раствора Na_2CO_3 .*
- 2) *Предложите, растворы каких еще солей натрия можно использовать в качестве стандартных?*

2.2.5 Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы

1. Расчеты по приготовлению растворов заданной концентрации.
2. Решение задач 1–3 из раздела 2.6.
3. Ответы на вопросы и задания, предлагаемые в каждом из опытов.

2.3. Работа 2. Определение концентраций растворов методом кислотно-основного титрования

2.3.1. Цель работы

В настоящей работе предлагается методом кислотно-основного титрования определить точные концентрации приготовленных в предыдущей работе 0,1 М растворов NaOH, H_2SO_4 и HCl .

В качестве первичного стандарта используется раствор карбоната натрия, приготовленный из фиксанала в опыте 4.

Для определения конечной точки титрования с использованием в качестве стандартного раствора карбоната натрия, применяется индикатор метиловый оранжевый, так как точке эквивалентности в данном случае соответствует слабощелочная среда:



Метилоранж в слабощелочной среде меняет цвет с желтого на красный.

Дальнейшее титрование щелочи соляной кислотой с точно установленной концентрацией проводится в присутствии индикатора фенолфталеина. Окончание реакции обнаруживается по изменению его окраски с малиновой на бесцветную.

Независимо от того, какой раствор будет выбран в качестве стандартного, а какой в качестве исследуемого, кислота должна находиться в бюретке, а щелочь или раствор карбоната натрия (сода) в колбе.

Для увеличения точности определения концентраций растворов титрование необходимо провести не менее трех раз и взять средний результат. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга более чем на 0,2 мл.

2.3.2. Реактивы

Растворы: 0,05 М Na₂CO₃ (приготовленный в опыте 4); 0,1 М HCl (приготовленный в опыте 1), NaOH (приготовленный в опыте 3), H₂SO₄ (приготовленный в опыте 2);

Индикаторы: фенолфталеин, метиловый оранжевый.

2.3.3. Оборудование

Бюретка (25 мл); колбы конические для титрования (250 мл) — 3 шт.; пипетки мерные (10 мл) — 2 шт.; стакан химический (100 мл); воронка, штатив.

2.3.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 5. Определение концентрации HCl методом кислотно-основного титрования с использованием в качестве стандарта раствора Na₂CO₃

Перед началом работы тщательно вымойте всю посуду, с которой будете работать, и ополосните ее дистиллированной водой.

Закрепите бюретку в штативе строго вертикально, промойте ее 2 раза приготовленным ранее (в опыте 1 работы 1) 0,1 М раствором соляной кислоты. Налейте эту кислоту в бюретку, откройте кран и заполните носик бюретки (подняв его вверх).

Запишите с точностью до 0,01 мл положение уровня раствора в бюретке.

Возьмите приготовленный в опыте № 4 раствор Na₂CO₃. Ополосните этим раствором пипетку на 10 мл и отберите в коническую колбу для титрования 10 мл раствора. Добавьте в колбу 2 капли раствора индикатора метилоранжа.

Под бюреткой на белый лист бумаги поставьте коническую колбу с раствором соды так, чтобы носик бюретки входил в горлышко колбы, а зажим или шарик был на ~2 см выше горла колбы.

Жидкость из бюретки сначала небольшими порциями по ~0,5 мл, а затем по каплям добавляйте в колбу (титрование) при непрерывном перемешивании. Титровать следует до того момента, когда добавление одной капли раствора соляной кислоты вызовет изменение окраски раствора индикатора (из желтой в красную).

Запишите объем кислоты, израсходованный на титрование, в таблицу 2.1.

Вновь заполните бюретку раствором кислоты и приступайте к титрованию второй пробы.

Титрование проведите не менее 3 раз, данные запишите в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

Объем стандартного 0,1 М раствора Na ₂ CO ₃ , мл <i>V_{соды}</i>	Объем раствора HCl мл, <i>V_к</i>				Молярная кон- центрация рас- твора HCl, <i>C</i> , моль/л
	<i>V_{к1}</i>	<i>V_{к2}</i>	<i>V_{к3}</i>	<i>V_{к(ср)}</i>	
10					

Вопросы и задания

- 1) *Напишите уравнение реакции кислотно-основного титрования.*
- 2) *Рассчитайте молярную концентрацию раствора HCl и занесите результаты в таблицу 2.1.*
- 3) *Соответствует ли концентрация раствора HCl, приготовленного из фиксана, заданному значению 0,1. Рассчитайте погрешность приготовления раствора HCl.*
- 4) *Рассчитайте титр соляной кислоты.*

Опыт 6. Определение концентрации раствора NaOH

Возьмите приготовленный в опыте 3 работы 1 0,1М раствор гидроксида натрия. Отберите 3 пробы исследуемого раствора NaOH (по 10 мл в 3 конические колбы), добавьте в каждую из них по 2 капли фенолфталеина.

Заполните бюретку раствором соляной кислоты, точную концентрацию которой Вы определили в опыте 5 (не забудьте избавиться от пузырька воздуха в носике бюретки). Запишите положение уровня раствора в бюретке с точностью до 0,01 мл.

Проведите титрование раствором соляной кислоты до устойчивого обесцвечивания раствора щелочи. Получите не менее трех результатов, отличающихся не более, чем на 0,2 мл.

Данные занесите в таблицу 2.2.

Таблица 2.2

$C_{HCl} =$

Объем титруемого раствора NaOH, мл V_o	Объем стандартного раствора HCl мл, V_k				Молярная концентрация титруемого раствора NaOH, C , моль/л
	V_{k1}	V_{k2}	V_{k3}	$V_k(ср)$	
10					

Раствор гидроксида натрия используйте для опыта 7.

Вопросы и задания

- 1) *Напишите уравнение реакции кислотно-основного титрования.*
- 2) *Рассчитайте молярную концентрацию раствора NaOH и занесите результаты в таблицу 2.2.*
- 3) *Рассчитайте погрешность приготовления раствора NaOH из кристаллического вещества. Объясните причины ее возникновения.*

Опыт 7. Определение концентрации раствора серной кислоты методом кислотно-основного титрования

Возьмите приготовленный в опыте 2 работы 1 раствор серной кислоты с концентрацией примерно равной 0,1 М.

Тщательно промойте бюретку дистиллированной водой, затем закрепите в штативе и дважды промойте приготовленным раствором кислоты.

Заполните бюретку раствором H_2SO_4 . Запишите положение уровня раствора в бюретке с точностью до 0,01мл.

Отберите в конические колбы по 10 мл раствора NaOH, добавьте в каждую 2 капли фенолфталеина и проведите титрование раствором H_2SO_4 . Получите не менее трех результатов, отличающихся не более чем на 0,02 мл.

Данные занесите в таблицу 2.3.

Таблица 2.3

$C_{NaOH} =$

Объем стандартного раствора NaOH, мл V_o	Объем раствора H_2SO_4 , израсходованного на титрование, мл, V_k				Молярная концентрация раствора H_2SO_4 , C , моль/л
	V_{k1}	V_{k2}	V_{k3}	$V_{k(ср)}$	
10					

Вопросы и задания

- 1) Напишите уравнение реакции кислотно-основного титрования.
- 2) Рассчитайте молярную концентрацию раствора H_2SO_4 и занесите результаты в таблицу 2.3.
- 3) Рассчитайте погрешность приготовления раствора H_2SO_4 . Объясните причины ее возникновения.

2.3.5 Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы

1. Уравнения реакций кислотно-основного титрования.
2. Заполненные таблицы 2.1, 2.2, 2.3.
3. Расчеты молярных концентраций и титров исследуемых растворов.
4. Решение задач 2,5 из раздела 2.6.

2.4. Работа 3. Определение молярной массы органической кислоты методом кислотно-основного титрования

2.4.1. Цель работы

В настоящей работе метод кислотно-основного титрования используется для определения молярной массы органической кислоты. Для этого из предварительно подготовленной навески неизвестной кислоты ($m_{исх.}$) готовят 100 мл раствора ($V_{p-ра}$), затем отбирают пробы этого раствора (V_k) и титруют их щелочью с точно известной концентрацией. По результатам титрования определяют молярную концентрацию (молярность) приготовленного раствора кислоты в предположении, что число подвижных ионов водорода, способных принимать участие в реакции ее нейтрализации (n_k) может быть равно 1, 2 или 3. Затем, для тех же значений n_k , рассчитывают возможные молярные массы (формула 2.8). При расчете необходимо учесть, что навеска кислоты в исследуемой пробе (m_k) равна:

$$m_k = \frac{m_{исх.} \cdot V_k}{V_{p-ра}} \quad (2.8)$$

Получив набор возможных молярных масс, из списка предполагаемых кислот выбирается та, молярная масса и основность которой совпадают с результатами расчета.

Список кислот:

щавелевая —	$H_2C_2O_4$;
фумаровая —	$(HOOC)CH=CH(COOH)$;
адипиновая —	$(HCOOC)(CH_2)_4(COOH)$;
яблочная —	$(HCOOC)CH(OH)CH_2(COOH)$;
салициловая —	$C_6H_4(OH)(COOH)$;
янтарная —	$(HCOOC)(CH_2)_2(COOH)$;
винная —	$(HCOOC)CH(OH)CH(OH)(COOH)$;
лимонная —	$(HCOOC)CH_2C(OH)(COOH)CH_2(COOH)$.

2.4.2. Реактивы

Кристаллические вещества: навески органических кислот в бюксах⁵.

Растворы: 0,1 М HCl; 0,05 М NaOH

Индикаторы: фенолфталеин; метиловый оранжевый

⁵ Навески кислот указаны в приложении №

2.4.3. Оборудование

Штатив с бюреткой, воронка, стакан химический (100 мл), колба мерная (100 мл), колба коническая для титрования (250 мл) — 3 шт., пипетка мерная (10 мл), бюкс, мерный цилиндр (20 мл).

2.4.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 8. Определение молярной массы органической кислоты

Приготовьте 0,05 М раствор NaOH по методике, описанной в опыте 3 и определите его точную концентрацию методом кислотно-основного титрования, как это описано в опыте 6.

Получите у лаборанта навеску неизвестной органической кислоты. Запишите ее массу в таблицу 2.4.

Таблица 2.4.

1	Масса кислоты, $m_{исх}$, г			
2	Объем приготовленного раствора кислоты, $V_{р-ра}$, мл			
3	Объем пробы раствора кислоты, V_k мл			
4	Концентрация раствора NaOH, C_o , моль/л			
5	Объем раствора NaOH, израсходованный на титрование, V_o мл	V_{o1}		
		V_{o2}		
		V_{o3}		
		$V_{o. ср.}$		
6	Концентрация C_k , моль/л	n_k	1	
			2	
			3	
7	Молярная масса кислоты М	n_k	1	
			2	
			3	
Формула и название кислоты:				

Перенесите навеску в мерную колбу на 100 мл. Остатки вещества на воронке смойте в мерную колбу дистиллированной водой.

Добавьте в колбу дистиллированную воду на 1/3 часть ее объема и, время от времени перемешивая содержимое колбы, добейтесь полного растворения кристаллов (*органические кислоты часто растворяются очень медленно*). Доведите объем раствора в колбе до метки и тщательно перемешайте раствор.

Ополосните мерную пипетку приготовленным раствором кислоты и отберите ею в колбы для титрования 3 пробы по 10 мл. Добавьте в каждую по 20 мл воды и 2-3 капли раствора фенолфталеина.

Титруйте приготовленные пробы кислоты раствором щелочи до появления устойчивой слабо-розовой окраски.

Полученные результаты занесите в таблицу 2.4.

Вопросы и задания

- 1) *Данные и результаты эксперимента занесите в таблицу 2.4.*
- 2) *Выведите формулу для расчета молярной массы кислоты.*
- 3) *Рассчитайте молярность кислоты, исходя из предположения, что число ионов водорода, принимающих участие в реакции нейтрализации в ней, может быть равно 1, 2, 3.*
- 4) *Рассчитайте возможные молярные массы кислоты для тех же значений n_k (1, 2, 3).*
- 5) *Из списка выберите кислоту, основность и молярная масса которой совпадают с результатами расчета.*
- 6) *Рассчитайте относительную ошибку определения молярной массы кислоты.*

2.4.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы

1. Результаты определения точной молярной концентрации NaOH.
2. Заполненную таблицу 2.4.
3. Расчеты предполагаемых молярных масс неизвестной кислоты.
4. Формулу и обоснование выбора исследуемой кислоты.

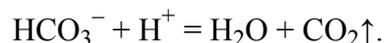
2.5. Работа 4. Определение карбонатной жесткости воды

2.5.1. Цель работы

Мерой временной (карбонатной) жесткости воды может служить объем кислоты, например, соляной, который нужно затратить на ее титрование по реакциям:



или в ионном виде:



Об окончании реакций взаимодействия гидрокарбонатов кальция и магния с соляной кислотой можно судить по изменению окраски индикатора метилоранжа в слабо кислой среде с желтого на оранжевую.

Временную жесткость воды в ммоль/л в этом случае можно рассчитать по формуле:

$$Ж_{вр.} = \frac{C_k \cdot V_k \cdot 1000}{2V(H_2O)} \text{ ммоль / л} \quad (2.9)$$

где V_k — объем соляной кислоты, израсходованный на титрование;

C_k — молярность раствора соляной кислоты; $V(H_2O)$ — объем пробы воды, взятой для титрования; 1000 — коэффициент для перевода моль в миллимоль.

2.5.2. Реактивы

Растворы: 0,1 М HCl из фиксанала

Индикаторы: метиловый оранжевый.

2.5.3. Оборудование

Штатив с бюреткой, воронка стеклянная, стакан химический (100 мл), цилиндр мерный (100 мл), колбы конические для титрования (250 мл) — 3 шт.

2.5.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 9. Определение карбонатной жесткости воды

Мерным цилиндром (100 мл) отберите в 4 конические колбы по 100 мл холодной водопроводной воды. Добавьте в каждую колбу по 2-3 капли раствора метилоранжа. Одну из приготовленных проб оставьте в качестве раствора сравнения («свидетель»). Поставьте эту колбу на лист белой бумаги.

Закрепите бюретку вертикально в штативе, промойте ее раствором соляной кислоты с точно определенной концентрацией (опыт №5) и заполните этой кислотой бюретку.

Приготовленные пробы оттитруйте раствором соляной кислоты до перехода окраски метилоранжа из желтой в оранжевую (но не розовую!). Сравняйте непрерывно цвет титруемого раствора с цветом «свидетеля».

Результаты титрования запишите в таблицу 2.5.

Таблица 2.5

Объем исследуемой пробы воды, $V_{воды}$ мл	Объем 0,1 М HCl, израсходованного на титрование, мл, V_k				Временная жесткость воды, $Ж_{вр.}$, ммоль,
	V_{k1}	V_{k2}	V_{k3}	$V_{k(ср)}$	
100					

Вопросы и задания

- 1) Запишите все исходные данные и результаты эксперимента в таблицу 2.5.
- 2) Напишите уравнение реакции кислотно-основного титрования.
- 3) Выведите формулу (2.9) для расчета временной жесткости воды.
- 4) Рассчитайте временную карбонатную жесткость воды.

- 5) Охарактеризуйте по результатам рассчитанной жесткости воду (мягкая, средняя, жесткая).

2.5.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы

1. Уравнения реакций кислотно-основного титрования проб воды.
2. Заполненную таблицу 2.5.
3. Расчет временной жесткости водопроводной воды.
4. Решение задачи 6 из раздела 2.6.

2.6. Задачи

- 1) Рассчитайте, какой объем 70%-го раствора серной кислоты ($\rho=1,622$ г/мл) надо взять для приготовления 25 мл 2 М раствора H_2SO_4 .
- 2) Рассчитайте, сколько граммов кристаллического хлорида калия необходимо взять для приготовления 250 мл 0,5 М раствора этой соли?
- 3) Рассчитайте массу $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (молярная масса кристаллогидрата рассчитывается с учетом кристаллизационной воды), которая необходима для приготовления 100 мл 0,01 М раствора Na_2CO_3 .
- 4) На нейтрализацию 50 мл 0,5 М раствора одноосновной кислоты израсходовано 25 мл раствора едкого натра. Сколько граммов NaOH содержит 1 л этого раствора?
- 5) Рассчитайте титр 0,01 М раствора соды Na_2CO_3 .
- 6) Определите карбонатную жесткость воды, если на титрование 200 мл воды израсходовано 8 мл 0,05 М раствора соляной кислоты.

Глава 3. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. КРИОСКОПИЯ.

3.1. Теоретическая часть

Существуют свойства растворов, которые зависят только от концентрации частиц в растворе, но не зависят от их природы. Такие свойства называются **коллигативными** (коллективными). Одним из таких свойств является понижение температуры начала кристаллизации раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя. Кроме того, важным отличием процесса кристаллизации (плавления) раствора от процесса кристаллизации (плавления) растворителя является то, что раствор кристаллизуется (плавится) в интервале температур, а растворитель при постоянной температуре – «в точке».

Понижение температуры кристаллизации раствора пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{зам} = K \cdot C_m \quad (3.1)$$

Коэффициент пропорциональности K в уравнении (3.1) называется *криоскопической постоянной* растворителя. Эта константа зависит от природы растворителя и соответствует понижению температуры кристаллизации одномоляльных растворов (для воды $K = 1,86$ °С·кг растворителя/моль растворенного вещества). За температуру кристаллизации раствора принимают температуру начала его кристаллизации (температуру выделения из раствора первого кристалла твердой фазы).

Измерение температуры кристаллизации раствора (метод *криоскопии*) можно использовать для определения молярных масс веществ, так как моляльность раствора связана с массой растворенного i -го вещества m_i и массой растворителя $\cdot m$ следующим соотношением:

$$C_m = m_i \cdot 1000 / M \cdot m, \quad (3.2)$$

где M – молярная масса растворенного вещества.

Подставив выражение (3.2) в уравнение (3.1), получим (3.3):

$$\Delta T_{зам} = K \cdot C_m = \frac{K \cdot m_i \cdot 1000}{M \cdot m} \quad (3.3)$$

Откуда,

$$M = \frac{K \cdot m_i \cdot 1000}{\Delta T_{зам} \cdot m} \quad (3.4)$$

Однако определить молярную массу растворенного вещества методом криоскопии можно только при условии, что растворенное вещество является незлектролитом. Для растворов электролитов изменение температуры кристаллизации (и других коллигативных свойств) в результате увеличения числа частиц в рас-

творе за счет диссоциации обычно оказывается больше теоретически вычисленного.

3.1.1. Вопросы по теме

- 1) От чего зависит температура замерзания раствора?
- 2) Каков физический смысл криоскопической постоянной?
- 3) Как можно использовать измерение температуры кристаллизации растворов для определения молярной массы растворенного вещества?
- 4) Каким образом можно использовать измерение температуры кристаллизации раствора для обнаружения диссоциации электролитов в водных растворах?
- 5) В каком из следующих 0,1 М растворов: а) HNO_3 ; б) $NaCl$; в) $C_6H_{12}O_6$; г) $CuSO_4$; д) $BaCl_2$ изменение температуры кристаллизации будет наибольшим? наименьшим? Ответ поясните.

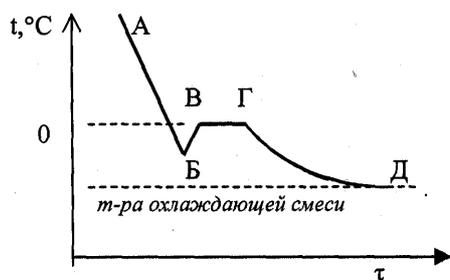
3.2. Работа 1. Определение молярной массы неэлектролита по температуре кристаллизации его раствора

3.2.1. Цель работы

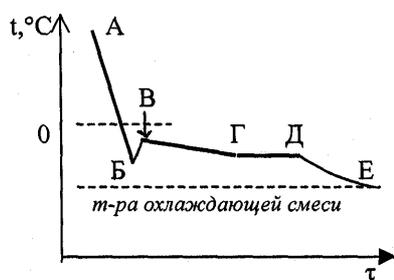
В настоящей работе определяются температуры кристаллизации чистого растворителя (вода) и раствора неэлектролита, а затем по полученным данным по формуле (3.4) рассчитывается молярная масса растворенного вещества.

Температуры кристаллизации растворителя и раствора получают из кривых охлаждения, примерный вид которых для воды и водного раствора показан на рис. 3.1.

Как видно из рис. 3.1 а, на кривой охлаждения воды наблюдается участок, соответствующий ее переохлаждению (вода охлаждается до температуры более низкой, чем температура $0^\circ C$ – точка Б). Однако после появления первых кристаллов на кривой охлаждения происходит повышение температуры, которая затем остается постоянной до тех пор, пока вся вода не замерзнет (участок ВГ).



а



б

Рис. 3.1. Кривые охлаждения растворителя (воды)(а) и раствора(б).

Затем следует постепенное охлаждение кристаллов льда до температуры охлаждающей смеси (участок ГД).

Кривая охлаждения раствора показана на рис. 3.1б. За температуру его кристаллизации принимается температура, соответствующая точке В.

3.2.2. Реактивы

Кристаллические вещества: $C_6H_{12}O_6$ (глюкоза); NaCl, KCl; лед.

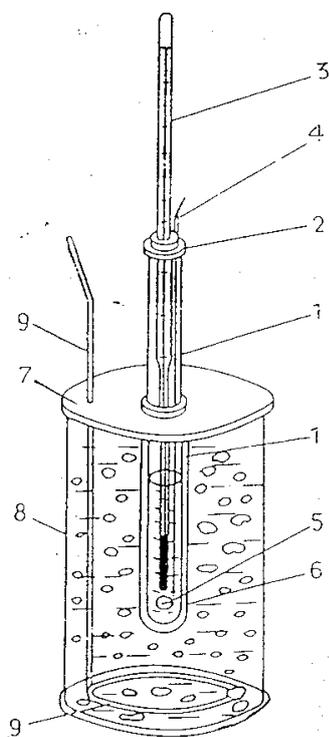
3.2.3. Оборудование

Прибор для криоскопических исследований (рис. 3.2), мерный цилиндр (10 мл), пипетки (10 мл) — 2 шт., стакан химический (100 мл), шпатель.

3.2.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Определение температуры кристаллизации воды

Соберите прибор для криоскопических исследований (рис. 3.2).



Приготовьте *охлаждающую смесь* из приблизительно 3 частей толченого льда и 1 части хлорида натрия. Смесь поместите в сосуд 8 (рис. 3.2).

Измерьте температуру смеси термометром. Если температура выше $-5^{\circ}C$, добавьте в смесь соль, если ниже $-8^{\circ}C$, то добавьте воду.

Отмерьте пипеткой максимально точно 10 мл дистиллированной воды и налейте во внутреннюю пробирку 1. Охладите внутреннюю пробирку в охлаждающей смеси, не допуская кристаллизации воды. Поместите внутреннюю пробирку во внешнюю 6 и погрузите обе в сосуд 8 с охлаждающей смесью.

Через каждые 20 с записывайте показания термометра. Наблюдайте за изменениями во внутренней пробирке.

Когда температура достигнет примерно $-1^{\circ}C$,

Рис. 3.2. Прибор для криоскопических исследований

т.е. жидкая вода будет переохлаждена, начинайте перемешивать воду мешалкой, поднимая и опуская ее. Старайтесь не повредить термометр.

При перемешивании воды выпадут первые кристаллы льда и столбик ртути начнет подниматься. Продолжайте измерять температуру в пробирке через каждые 15 с.

Отметьте температуру, до которой поднимется столбик ртути. Это и будет температура кристаллизации чистого растворителя.

Продолжайте измерять температуру с интервалами в 30 с. до тех пор, пока она не станет понижаться. После этого фиксируйте изменение температуры еще 3 мин.

Выньте внутреннюю пробирку, дождитесь, пока кристаллы льда расплавятся, и повторите измерение температуры кристаллизации воды дважды.

Вопросы и задания:

- 1) Постройте кривые охлаждения растворителя по результатам измерения температуры (см. рис. 3.1а).
- 2) Определите по кривым охлаждения воды температуру начала ее кристаллизации.
- 3) Найдите среднее значение температуры кристаллизации чистой воды.

Опыт 2. Определение температуры кристаллизации водного раствора неэлектролита

Взвесьте или возьмите готовую навеску глюкозы, запишите ее массу.

Растворите навеску во внутренней пробирке с 10 мл дистиллированной воды.

Охладите пробирку 1 в смеси льда с водой, не допуская кристаллизации раствора. Затем поместите ее во внешнюю пробирку 6 и погрузите обе в сосуд 8 с охлаждающей смесью.

Проведите измерение понижения температуры раствора при его охлаждении так же, как в опыте 1 для чистого растворителя. Записывайте показания термометра через каждые 20 с. Отметьте температуру появления первых кристаллов (рис. 3.1б, точка В) и температуру полного затвердевания раствора (рис. 3.1б, точка Д).

Эксперимент закончите через 3 мин после того, как температура начнет понижаться (рис. 3.1б, участок ДЕ).

Повторите измерение температуры кристаллизации раствора дважды.

Вопросы и задания:

- 1) Постройте кривые охлаждения раствора по результатам измерения температуры (см. рис. 3.1б).
- 2) Определите по кривым охлаждения раствора температуру начала его кристаллизации. Найдите среднее значение.
- 3) Рассчитайте молярную массу растворенного вещества по формуле (3.5), исходя из среднего значения $\Delta T_{\text{зам}}$.
- 4) Вычислите относительную ошибку (%) определения молярной массы неэлектролита относительно теоретической.
- 5) От чего зависит точность определения молекулярной массы вещества криоскопическим методом?

3.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Результаты измерения температуры при охлаждении чистой воды и раствора.
2. Кривые охлаждения чистой воды и раствора неэлектролита.
3. Результаты определения температур кристаллизации чистой воды и раствора.
4. Расчет молярной массы неэлектролита.
5. Расчет ошибки определения молярной массы неэлектролита.
6. Ответы на вопросы к опытам 1 и 2.

3.3. Работа 2. Изучение поведения сильного электролита в растворе криоскопическим методом

3.3.1. Цель работы

В настоящей работе предлагается определить изменение температуры кристаллизации растворителя при растворении в нем веществ, являющихся электролитами, и сравнить результаты эксперимента с рассчитанными в предположении отсутствия диссоциации. Это изменение температуры кристаллизации рассчитывается из концентрации электролита по формуле (3.1).

Экспериментальное определение температуры кристаллизации раствора электролита проводится путем построения кривых его охлаждения.

3.3.2. Реактивы

Кристаллические NaCl, KCl; лед.

3.3.3. Оборудование

Прибор для криоскопических исследований (рис. 3.2), мерный цилиндр (10 мл), пипетки (10 мл) — 2 шт., стакан химический (100 мл), шпатель.

3.3.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 3. Изучение поведения сильного электролита в водном растворе

Соберите прибор по рисунку 3.2, приготовьте *охлаждающую смесь*.

Мерной пипеткой налейте во внутреннюю пробирку прибора (рис. 3.2) 10 мл воды и постройте кривую ее охлаждения по методике, описанной в опыте 1.

Определите температуру ее кристаллизации.

Взвесьте 0,25 г KCl или NaCl и всыпьте его в воду внутренней пробирки.

Проведите измерение температуры кристаллизации раствора по описанной выше методике (опыт 2).

Определите температуру кристаллизации раствора.

После окончания опыта выньте внутреннюю пробирку, дождитесь, пока кристаллы расплавятся, и еще раз определите температуру кристаллизации раствора.

Вопросы и задания:

- 1) Постройте кривые охлаждения раствора по результатам измерения температуры.
- 2) Определите по кривым охлаждения раствора температуру его кристаллизации.
- 3) Найдите среднее значение.
- 4) Рассчитайте теоретические $\Delta T_{\text{зам}}$ для исследованных растворов.
- 5) Сравните теоретически рассчитанные и экспериментально полученные результаты. Объясните отличия.
- 6) Вычислите кажущуюся степень диссоциации электролита.

3.3.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Результаты измерения температуры при охлаждении чистой воды и раствора.
2. Кривые охлаждения чистой воды и раствора электролита.
3. Результаты определения температур кристаллизации чистой воды и раствора.
4. Расчет теоретического изменения температуры кристаллизации раствора.
5. Ответы на вопросы к опыту 3.

3.4. Задачи

- 1) Раствор, содержащий 2,5 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в 91 г бензола, кристаллизуется при $3,8^\circ\text{C}$. Вычислить криоскопическую постоянную бензола, зная, что чистый бензол замерзает при $5,5^\circ\text{C}$.
- 2) Определите молярную массу спирта, если известно, что раствор, содержащий 0,874 г спирта в 100 г воды, кристаллизуется при температуре $-0,354^\circ\text{C}$.
- 3) При какой температуре замерзает антифриз, состоящий из 9 л воды и 2 л метилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$)?

Глава 4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Теоретическая часть

В задачи химической кинетики входит исследование скоростей и механизмов реакций. Результатом этих исследований является определение порядка, константы скорости и энергии активации реакции, а также числа и характера промежуточных продуктов.

Средняя скорость химической реакции определяется как изменение концентрации одного из исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени:

$$r_{\text{ср.}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (4.1)$$

Предел этой средней скорости при $\Delta \tau \rightarrow 0$ называется *истинной* скоростью химической реакции в определенный момент времени τ :

$$r_{\text{ист.}} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (4.2)$$

Если скорость реакции рассчитывается по изменению концентраций исходных веществ, в выражение (4.2) ставится минус, если по изменению концентраций продуктов реакции — плюс.

Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, определяется исключительно соображениями удобства измерения концентраций.

Если реакция протекает в несколько последовательных стадий, то скорость всего процесса определяется наиболее медленной из них. Такая стадия называется *лимитирующей*.

Зависимость скорости химической реакции от концентраций реагентов определяется *основным законом химической кинетики*, согласно которому скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (C_i) в некоторых степенях (α_i), определяемых экспериментально:

$$r = k \prod_i C_i^{\alpha_i} \quad (4.3)$$

Уравнение (4.3) называют также *кинетическим уравнением химической реакции*.

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (4.3) называется *константой скорости* химической реакции, а α_i — экспериментально определяемый показатель степени при концентрации i -го компонента, *порядком* реакции по компоненту i . Сумма всех коэффициентов $\sum \alpha_i$ называется суммарным порядком, или просто порядком реакции.

Константа скорости химической реакции зависит от температуры. Эту зависимость определяет уравнение Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.4)$$

где E_a – энергия активации процесса (Дж/моль), A – константа, величина которой (как и энергия активации) характерна для каждой реакции; R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$); T – температура, К.

Если скорость химической реакции зависит от концентрации только одного компонента и порядок ее по этому компоненту имеет небольшое целочисленное значение, для обработки экспериментальных данных часто пользуются уравнением скорости химической реакции, полученным интегрированием выражения:

$$r = -\frac{dC}{d\tau} = kC^\alpha \quad (4.5)$$

Для реакции первого порядка ($\alpha = 1$) получаем:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k\tau \quad (4.6)$$

или

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \quad (4.7)$$

где C_0 – исходная концентрация вещества, по которому определяется порядок реакции, C – концентрация вещества в момент времени τ , а k – константа скорости данной реакции.

Постоянство значений k , вычисленных в различные моменты времени по формуле (4.7), является подтверждением того, что исследуемая реакция имеет действительно первый порядок.

Наряду с константой скорости реакции для характеристики скорости реакции первого порядка часто пользуются временем, или периодом полураспада $t_{1/2}$. *Период полураспада* — это промежуток времени, в течение которого прореагирует половина исходного количества вещества.

Подставив в уравнение (4.7) $\tau = \tau_{1/2}$ и $C = C_0/2$ и решив его относительно $\tau_{1/2}$, получим, что период полураспада связан с константой скорости реакции первого порядка соотношением:

$$t_{1/2} = 0,69/k \quad (4.8)$$

Простые реакции первого порядка редко встречаются в реальных химических системах. Гораздо чаще кинетика химической реакции описывается уравнением, в котором порядок реакции не является целым числом и скорость реакции зависит от концентрации не одного, а нескольких реагентов.

Для такой реакции кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma \dots \quad (4.9)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ — порядки реакции по компонентам А, В и С.

Исследование таких реакций затруднено тем, что концентрации всех реагирующих веществ изменяются во времени. В то же время, для того чтобы определить порядок реакции, нужно наблюдать зависимость скорости реакции от концентрации каждого реагента по отдельности. Этого можно добиться, если все реагенты, кроме одного, будут находиться в реакционной смеси в большом избытке (в 10 и более раз). Тогда, расходом их в процессе реакции можно пренебречь, и считать постоянными. В этом случае уравнение (4.9) упрощается до (4.10):

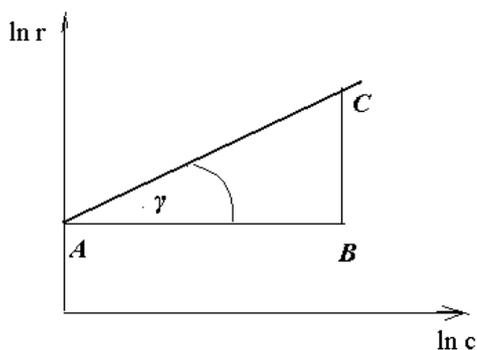
$$r = k^1 \cdot C_A^\alpha \cdot \dots \quad (4.10)$$

где $k^1 = k \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma \dots$.

Логарифмирование уравнения (4.10) дает:

$$\ln r = \ln k^1 + \alpha \cdot \ln C_A \quad (4.11)$$

уравнение прямой в координатах $\ln r - \ln C_A$. Тангенс угла наклона этой прямой к оси $\ln C_A$ равен порядку реакции по веществу А (рис.4.1)⁶.



Подобным же образом можно определить порядки реакции по остальным реагентам.

Экспериментальное определение энергии активации реакции проводят путем исследования зависимости константы скорости реакции от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса (4.4). Логарифмированием его

Рис. 4.1. График для определения порядка реакции по компоненту А.

преобразуют к виду:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.12)$$

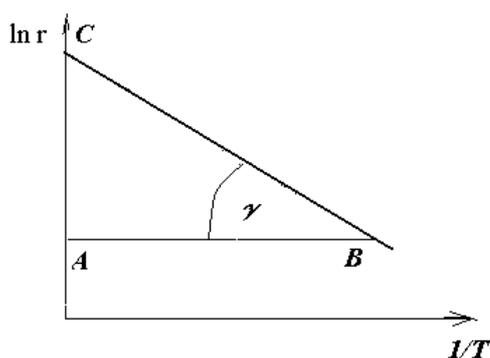
⁶ При графическом определении порядка реакции тангенс угла наклона прямой рассчитывается как отношение противолежащего катета CB к прилежащему AB в единицах, отложенных на графике.

то есть к уравнению прямой в координатах $\ln k$ — $1/T$, угловой коэффициент которой (тангенс угла наклона) равен $\frac{E_a}{R}$ (рис. 4.2).

Согласно уравнению (4.9), при постоянных концентрациях реагентов, *константа скорости* и *скорость* реакции прямо пропорциональны друг другу. Это означает, что энергию активации химической реакции можно определить графически из зависимости $\ln r$ от $1/T$ ⁷.

Наличие в системе *катализатора* также изменяет константу скорости химического процесса и его скорость при заданных концентрациях реагентов. Катализатор может ускорять реакцию или замедлять ее. Последнее явление называют *ингибированием*. В зависимости от того находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или представляет собой самостоятельную фазу, различают соответственно *гомогенный* и *гетерогенный* катализ. Иногда катализатором является не постороннее вещество, а один из продуктов реакции. Такая реакция называется *автокаталитической*

Скорость реакции при гомогенном катализе зависит от количества ката-



лизатора, так как его механизм включает в себя стадию образования промежуточного продукта с его участием.

Скорость реакции в присутствии гетерогенного катализатора зависит от полезной поверхности его взаимодействия с реакционной средой.

Рис. 4.2. График для определения энергии активации реакции.

4.1.1. Вопросы по теме:

- 1) Дайте определение средней и истинной скорости химического процесса.
- 2) Какие факторы влияют на скорость химической реакции? Кратко охарактеризуйте роль каждого из них.
- 3) Что называется кинетическим уравнением химической реакции?
- 4) Что такое порядок реакции?

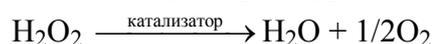
⁷ Как и при определении порядка реакции тангенс угла наклона прямой рассчитывается как отношение катетов $\frac{AC}{AB}$.

- 5) Что такое константа скорости реакции?
- 6) Дайте определение энергии активации химической реакции.
- 7) Как определить порядок реакции по одному из реагирующих веществ? Какие допущения для этого необходимо сделать?
- 8) Что такое катализ? Какие виды катализа существуют? В чем принцип действия катализатора?

4.2. Работа 1. Изучение кинетики разложения пероксида водорода на гетерогенном катализаторе

4.2.1. Цель работы:

В настоящей работе предлагается изучить скорость реакции разложения пероксида водорода при комнатной температуре. Это цепная радикальная реакция, которая идет в несколько стадий. Суммарное уравнение реакции имеет вид.



Так как по данным различных экспериментальных работ суммарный порядок реакции разложения пероксида водорода варьируется от 0,8 до 1,2, в некотором приближении ее можно рассматривать как реакцию первого порядка.

В обычных условиях скорость реакции разложения пероксида водорода невелика, поэтому проводить его следует в присутствии катализатора — диоксида марганца MnO_2 .

Измерение скорости разложения пероксида водорода основано на определении объема выделившегося в реакции кислорода. При этом необходимо учесть, что объем всего выделившегося в процессе реакции кислорода V_k соответствует количеству пероксида водорода, имеющемуся к началу реакции (C_0 , τ_0), а разница между объемом всего выделившегося кислорода и его объемом, выделившимся к определенному моменту времени ($V_k - V_\tau$) — количеству нераспавшегося к этому моменту времени пероксида водорода (C , τ). Заменяя в формуле (4.7) для расчета константы скорости реакции первого порядка отношение концентраций C_0/C пропорциональными им величинами V_k и $(V_k - V_\tau)$ получим:

$$k = \frac{\ln \frac{V_k}{V_k - V_\tau}}{\tau} \quad (4.13)$$

При выполнении эксперимента необходимо иметь в виду, что константа скорости реакции зависит от количества катализатора, дисперсности катализатора и от других факторов. Поэтому она будет различной в разных опытах, но в каж-

дом отдельном опыте для реакции первого порядка константа скорости постоянна и не зависит от времени реакции.

4.2.2. Реактивы:

Кристаллические вещества: порошок MnO_2 .

Растворы: коллодий (нитроцеллюлоза в органическом растворителе); 3%-ный раствор H_2O_2 (свежеприготовленный).

4.2.3. Оборудование:

Прибор для измерения объема газов (рис. 4.3), мерный цилиндр на 5 мл, стеклянная палочка (длиной $\sim 2-2,5$ см, $\varnothing 0,5-0,6$ см), стакан на 100 мл (для горячей воды), фильтровальная бумага.

4.2.4. Порядок выполнения эксперимента

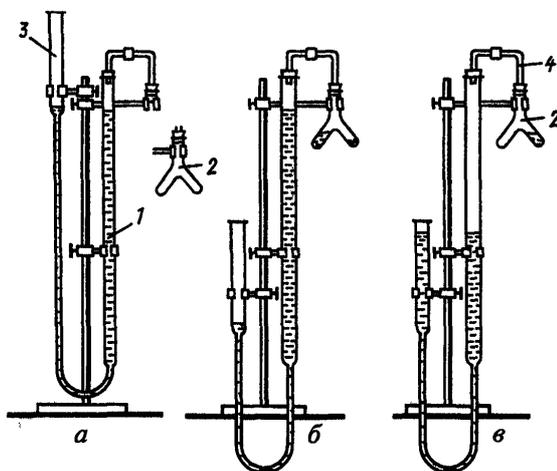


Рис. 4.3. Прибор для изучения скорости разложения пероксида водорода:

а, б – до начала опыта; в – в конце опыта.

1 – бюретка, 2 – двухколennая пробирка (пробирка Оствальда), 3 – уравни-тельный сосуд, 4 – зажим.

Опыт 1. Определения порядка реакции разложения пероксида водорода.

Соберите прибор как показано на рис. 4.3 а.

Через уравнильный сосуд (3) заполните бюретку (1) водой. Проверьте, чтобы в резиновой трубке, соединяющей уравнильный сосуд и бюретку, не было воздуха. Для этого несколько раз поднимите и опустите сосуд (3).

Уравнильный сосуд (3) укрепите так, чтобы уровень воды в нем находился в таком положении, как это показано на рис. 4.3 а. Уровень воды в бюретке (1) должен быть примерно на нулевой отметке. (В этом случае вытесняемая кислородом вода будет заполнять уравнильный сосуд, а не выливаться через его край).

Проверьте прибор на герметичность (герметичность прибора – залог успеха опыта). Для этого присоедините двухколennую пробирку и плотно вставьте

пробки. Затем опустите уравнильный сосуд (3) на 15–20 см. Уровень воды в бюретке в первый момент несколько снизится и останется без изменения, если прибор герметичен. Если уровень воды при опущенном уравнильном сосуде будет понижаться непрерывно — прибор негерметичен. Найдите причину негерметичности и устраните ее.

Отмерьте цилиндром 4 мл 3 % раствора пероксида водорода и перелейте его в одно из колен пробирки Оствальда.

Отрежьте стеклянную палочку диаметром 0,5–0,6 см и длиной примерно 3 см. (Стеклянная палочка должна легко проходить в одно из колен пробирки Оствальда.) Опустите самый кончик палочки в раствор коллодия. Дайте стечь его избытку и прикоснитесь к поверхности тонко измельченного порошка MnO_2 так, чтобы конец стеклянной палочки покрылся тонким слоем катализатора. Дайте просохнуть (5–7 мин).

Поместите палочку с MnO_2 в свободное колено пробирки Оствальда.

Присоедините пробирку к прибору, еще раз проверьте его герметичность и запишите по нижнему краю мениска первоначальный уровень воды в бюретке с точностью до 0,02 мл.

Поверните пробирку Оствальда таким образом, чтобы раствор пероксида водорода перелился в то колено пробирки, где находится катализатор, и одновременно включите секундомер.

Измеряйте объем кислорода, выделяющегося в процессе реакции разложения пероксида водорода. Во время измерений постоянно совмещайте уровни воды в бюретке и уравнильном сосуде для того, чтобы давление внутри прибора было равно атмосферному. В течение первых 4-5 мин. проводите измерения через 15 с, затем 5-6 мин. через 30 с, после чего интервал можно увеличить до 1–2 минут. Занесите результаты измерений в таблицу 4.1.

Таблица 4.1

τ, c	Уровень воды в бюретке, <i>мл</i>	Объем выделившегося кислорода, V_τ	$\frac{V_k}{V_k - V_\tau}$	$\ln\left(\frac{V_k}{V_k - V_\tau}\right)$
0		0		
15				
30				
	
		V_k	—	—

Измерения можно прекратить, когда изменение уровня воды в бюретке в течение 2-3 мин. перестанет быть заметным.

Чтобы определить объем кислорода V_k , выделившегося при практически полном разложении пероксида водорода, опустите колено пробирки Оствальда с реакционной смесью в стакан с горячей водой. Повышение температуры ускорит разложение пероксида водорода. После окончания реакции выньте пробирку из стакана с горячей водой, дайте ей остыть до комнатной температуры (на это требуется около 10 мин.), приведите давление в бюретке к атмосферному и измерьте уровень воды в бюретке. Данные занесите в табл. 4.1.

Вопросы и задания:

- 1) *Напишите уравнение реакции разложения пероксида водорода.*
- 2) *По данным табл. 4.1 формуле 4.7 рассчитайте 5 значений константы скорости реакции разложения пероксида водорода. Вычислите $k_{ср}$. Сохраняется ли постоянным значение константы скорости в опыте?*
- 3) *Вычислите время полураспада пероксида водорода по формуле (4.8).*
- 4) *На основе данных табл. 4.1 постройте два графика:*

а) *график в координатах $V_\tau - \tau$*

б) *график в координатах $\ln \frac{V_k}{V_k - V_\tau} - \tau$*

- 5) *На основании графика в координатах $V_\tau - \tau$ определите период полураспада пероксида водорода и рассчитайте k . Сравните полученное значение с $k_{ср}$.*

6) *Из графика в координатах $\ln \frac{V_k}{V_k - V_\tau} - \tau$ по тангенсу угла наклона прямой определите значение константы скорости k реакции, сравните его с $k_{ср}$.*

- 7) *Рассчитайте по формуле (4.8) период полураспада пероксида водорода и сравните его значение с $\tau_{1/2}$, полученным из первого графика.*

4.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Заполненную таблицу 4.1.
2. График в координатах $V_\tau - \tau$
3. График в координатах $\ln \frac{V_k}{V_k - V_\tau} - \tau$.
4. Расчеты константы скорости и периода полураспада по формулам (4.8) и (4.13) и из графиков.

4.3. Работа 2. Исследование кинетики реакции разложения тиосерной кислоты

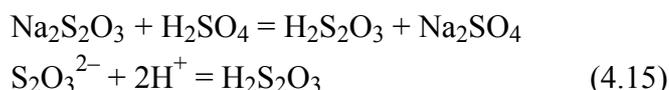
4.3.1. Цель работы:

В настоящей работе предлагается определить порядок и энергию активации реакции разложения тиосерной кислоты.

Так как тиосерная кислота неустойчива и самопроизвольно разлагается с образованием свободной серы по реакции:



ее получают непосредственно в эксперименте при взаимодействии тиосульфата натрия с серной кислотой:



Реакция (4.15) протекает мгновенно и на скорость реакции разложения тиосерной кислоты не влияет.

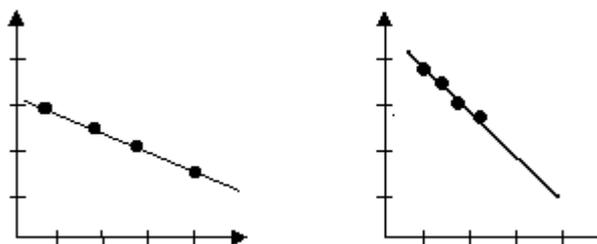
Тогда, средняя скорость исследуемой реакции (4.14) может быть рассчитана по уравнению:

$$r = -\frac{\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\Delta \tau} = kC_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}^\alpha \quad (4.16)$$

Концентрацию $C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ в этом уравнении можно определить по исходной концентрации тиосульфата натрия, с учетом изменения объема реакционной смеси (вследствие добавления воды и серной кислоты). О количестве разложившейся тиосерной кислоты $\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ удобно судить по плотности образовавшейся суспензии серы.

Опыты по изучению кинетики химической реакции проводятся в фигурной пробирке (рис. 4.5), на задней стенке которой имеется вертикальная цветная полоска на белом фоне. В начале опыта эта полоска четко просматривается *сквозь* раствор. После появления суспензии серы жидкость постепенно мутнеет и через некоторое время цветная полоска становится плохо видимой для экспериментатора. Если во всех опытах отсчет времени проводить до одинаковой плотности суспензии серы, то изменение концентрации тиосерной кислоты $\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ в них можно считать постоянным. Вследствие этого, при графическом определении порядка и энергии активации, вместо скорости реакции можно воспользоваться пропорциональной ей величиной $\frac{1}{\Delta \tau}$ и представлять экспериментальные данные в координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ при определении порядка реакции, и в координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{1}{T}$ при определении энергии активации.

При построении графиков следует правильно выбирать масштаб. Масштаб должен быть таким, чтобы экспериментальные точки не сливались друг с другом, а располагались по диагонали графика так, как это показано на рис. 4.4 а.



а) правильно

б) неправильно

Рис. 4.4. Правильное (а) и неправильное, (б) положение точек на графике

Для удобства определения координат точек по оси $1/T$ их численные значения следует умножить на постоянный множитель 1000 и строить график в координатах $\ln \frac{1}{\Delta\tau} - \frac{1000}{T}$.

4.3.2. Реактивы:

Растворы: 1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в бюретке), 2 М H_2SO_4 (в бюретке).

4.3.3. Оборудование:

Фигурная пробирка, пробирка-трубочка, штатив-подставка, термостат, секундомер, 2 мерные колбы на 50 мл с пробками, стаканы с делениями на 50 мл, бюретки для растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 , 3 пипетки или дозаторы на 2-3 мл (на 2-3 студентов), маркер для стекла.

Опыт 2. Определение порядка реакции разложения тиосерной кислоты.

2.1. Приготовьте из 1 М раствора тиосульфата натрия 50 мл 0,2 М. Раствор тиосульфата натрия необходимо готовить непосредственно перед опытом, так как он неустойчив и быстро разлагается на свету.

Приготовьте 50 мл 0,2 М раствора серной кислоты из 2 М раствора.

Для приготовления растворов используйте мерные колбы на 50 мл. Обязательно подпишите их стеклографом или маркером для стекла.

Подготовьте чистые пробирки – фигурную и пробирку-трубочку (рис. 4.5) и три градуированные пипетки или дозатора емкостью 3–5 мл для отбора исследуемых растворов и дистиллированной воды. Для каждого раствора должна быть своя пипетка или дозатор.

4.3.4. Порядок выполнения эксперимента

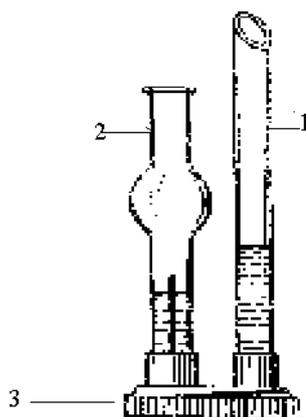


Рис. 4.5. Прибор для определения скорости реакции: 1 – пробирка-трубочка; 2 – фигурная пробирка; 3 – штатив для пробирок.

2.2. С помощью пипетки или дозатора налейте в фигурную пробирку 3 мл приготовленного раствора тиосульфата натрия, а в пробирку-трубочку – 3 мл приготовленного раствора серной кислоты. Быстро перелейте раствор серной кислоты в фигурную пробирку с раствором тиосульфата натрия. В момент сливания растворов включите секундомер и перемешайте раствор пробиркой-трубочкой, опустив ее 2–3 раза до дна фигурной пробирки. Вытащите пробирку-трубочку из раствора.

Наблюдайте через раствор за цветной полоской на фигурной пробирке. В момент, когда цветная полоска перестает быть видимой, остановите секундомер. Время опыта занесите в табл. 4.2.

Фигурную пробирку и пробирку-трубочку тщательно промойте и ополосните дистиллированной водой.

2.3. Повторите эксперимент 2.2. с концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меньшей в 2 раза. Для этого в фигурную пробирку перенесите пипеткой или дозатором 1,5 мл раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл дистиллированной воды. Количество кислоты возьмите то же. Результаты опыта занесите в табл.4.2.

2.4. Повторите эксперимент 2.2 с концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 3 раза меньшей. Для этого возьмите 1 мл 0,2 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2 мл дистиллированной воды. Результаты опыта занесите в табл.4.2.

2.5. Эксперимент 2.2. повторите еще раз, уменьшив концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 4 раза. Для этого в фигурную пробирку перенесите пипеткой или дозатором 0,75 мл раствора тиосульфата натрия, 2,25 мл дистиллированной воды и 3 мл кислоты. Результаты опыта занесите в табл.4.2.

Таблица 4.2

Температура опыта – °С

№ эксп.	Объем растворов, мл			Общий объем, мл	$C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мо ль/л	$\ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$\Delta\tau$, с	$\frac{1}{\Delta\tau}$	$\ln \frac{1}{\Delta\tau}$
	0,2М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	0,2М H_2SO_4						
2.2.	3	0	3	6					
2.3.	1,5	1,5	3	6					
2.4.	1	2	3	6					
2.5.	0,75	2,25	3	6					

 $\Delta\tau$ – промежуток времени до исчезновения цветной полоски, в секундах*Вопросы и задания:*

- 1) *Напишите уравнение реакции разложения тиосульфата натрия.*
- 2) *На основе данных таблицы 4.2. постройте график в координатах*

$$\ln \frac{1}{\Delta\tau} - \ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3} \text{ при постоянной температуре.}$$

- 3) *Определите по графику порядок реакции разложения тиосульфата натрия.*

Опыт 3. Определение энергии активации реакции разложения тиосульфата натрия.

3.1. С помощью пипеток налейте в фигурную пробирку 1,5 мл приготовленного в опыте 1 0,2 М раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл воды; в пробирку-трубочку – 3 мл приготовленного раствора серной кислоты. Быстро перелейте раствор серной кислоты в фигурную пробирку и перемешайте его пробиркой-трубочкой, опустив ее 2–3 раза до дна фигурной пробирки. В момент сливания растворов включите секундомер. Отметьте время исчезновения полоски и запишите его в таблицу 4.3. Запишите в таблицу 4.3. комнатную температуру.

3.2. Как и в эксперименте 3.1 налейте в фигурную пробирку 1,5 мл 0,2 М раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл воды, а в пробирку-трубочку 3 мл раствора серной кислоты. Поместите пробирки в термостат, нагретый до $\sim 30^\circ\text{C}$ на 5-7 мин. Не вынимая фигурную пробирку из термостата, перелейте в нее раствор из пробирки-трубочки и перемешайте. Одновременно включите секундомер и отметьте время исчезновения цветной полоски. Температуру и время запишите в таблицу 4.3.

3.3. Повторите эксперимент 3.1 при температуре $\sim 40^\circ\text{C}$. Занесите результат в табл. 4.3.

3.4. Повторите эксперимент 3.1 при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$. Время и температуру опыта внесите в табл. 4.3.

Таблица 4.3

№ эксперимента	$t, ^\circ\text{C}$	$1000/T, \text{K}^{-1}$	$\Delta\tau, \text{с}$	$\frac{1}{\Delta\tau} \text{с}^{-1}$	$\ln \frac{1}{\Delta\tau}$
3.1.*					
3.2.					
3.3.					
3.4.					

Вопросы и задания:

1) На основе данных таблицы 4.3. постройте график в координатах

$$\ln \frac{1}{\Delta\tau} - \frac{1000}{T}.$$

2) Почему график неудобно строить в координатах $\ln \frac{1}{\Delta\tau} - \frac{1}{T}$?

3) Определите по графику энергию активации реакции разложения тиосульфурной кислоты.

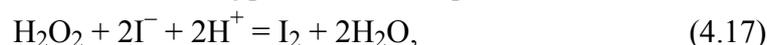
4.3.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Заполненные таблицы 4.2 и 4.3.
2. Графики в координатах $\ln \frac{1}{\Delta\tau} - \ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ и $\ln \frac{1}{\Delta\tau} - \frac{1000}{T}$.
3. Расчеты порядка и энергии активации реакции разложения тиосульфурной кислоты. Результаты расчетов должны быть приведены на графиках.

4.4. Работа 3. Исследование кинетики реакции окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде

4.4.1. Цель работы:

В настоящей работе изучается зависимость скорости реакция окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде от концентрации иодид-иона и температуры. Сокращенное ионное уравнение этой реакции имеет вид:



а ее скорость определяется кинетическим уравнением:

$$r = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^\alpha \cdot C_{\text{I}^-}^\beta \cdot C_{\text{H}^+}^\gamma \quad (4.18)$$

где k – константа скорости реакции, а α , β и γ – порядки реакции соответственно по H_2O_2 , I^- и H^+ .

Если во всех опытах концентрации H^+ , H_2O_2 будут оставаться постоянными за счет использования их большого избытка, скорость реакции (4.17) будет зависеть только от концентрация иона Γ^- и уравнение (4.18) примет вид :

$$r = k' C_{\Gamma^-}^{\beta} \quad (4.19)$$

где

$$k' = k \cdot C_{H_2O_2}^{\alpha} \cdot C_{H^+}^{\gamma}$$

Логарифмирование уравнения (4.19) дает уравнение прямой в координатах $\ln r$ — $\ln C_{\Gamma^-}$, угловой коэффициент наклона которой равен порядку реакции по иодид-иону β .

Для того, чтобы было удобно следить за скоростью протекания реакции, в реакционную смесь вводится определенное, одинаковое во всех опытах количество тиосульфат-ионов, которые быстро восстанавливают образующийся в реакции (4.17) иод до иодид-ионов:



После полного расходования тиосульфат-ионов свободный иод остается в растворе и реакционная смесь в присутствии крахмала окрашивается в синий цвет. Момент окрашивания смеси принимается за окончание реакции. Чем больше исходная концентрация иодид-ионов в растворе, тем больше образуется свободного иода в реакции (4.17) и тем быстрее расходуется тиосульфат-ионы. Поэтому скорость изучаемой реакции (4.17) можно считать равной скорости расходования тиосульфат-ионов:

$$r = \frac{\Delta C_{S_2O_3^{2-}}}{\Delta \tau} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}}}{\Delta \tau} \quad (4.21)$$

$\Delta C_{S_2O_3^{2-}} = C_{S_2O_3^{2-}}$, так как конечная концентрация тиосульфат-иона равна нулю.

Определение энергии активации реакции окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде осуществляется путем исследования зависимости ее скорости от температуры. Значения энергии активации рассчитываются по тангенсу наклона прямой построенной в координатах $\ln r - \frac{1000}{T}$.

4.4.2. Реактивы:

Растворы: 0,1 М KI; 0,04 М $Na_2S_2O_3$; раствор А (свежеприготовленная смесь 1 объема 2 М H_2SO_4 , 8 объемов воды и 1 объема 3%-ной H_2O_2), раствор крахмала.

4.4.3. Оборудование:

Фигурная пробирка, пробирка-трубочка, штатив-подставка, термостат, секундомер, стаканы с делениями на 50 мл, бюретки для растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI ; раствора А; 3 пипетки или дозаторы на 2-3 мл (на 2-3 студентов).

4.4.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 4. Определение порядка реакции окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде по иодид-иону

4.1. С помощью пипетки или дозатора налейте в пробирку-трубочку (рис. 4.4) 3,00 мл (точно!) раствора А, прибавьте 3 капли раствора крахмала и поместите в гнездо специальной подставки.

В фигурную пробирку (рис. 4.4) с помощью пипеток или дозатора (отдельной для каждого раствора) или микробюреток последовательно налейте 0,40 мл 0,1 М KI , 0,30 мл 0,04 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2,30 мл H_2O .

Быстро перелейте раствор из пробирки-трубочки в фигурную пробирку, одновременно включив секундомер. Растворы сразу же перемешайте, опустив 2–3 раза пробирку-трубочку до дна фигурной пробирки. Отметьте время появления синей окраски во всем объеме раствора. Занесите результат в табл. 4.4.

4.2. В пробирку трубочку налейте 3 мл раствора А и 3 капли крахмала. В фигурную пробирку 0,3 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,8 мл раствора KI и 1,9 мл воды. Общий объем раствора в фигурной пробирке должен оставаться постоянным, равным 3,00 мл. Повторите эксперимент 4.1. Занесите результат в табл. 4.4.

4.3. Еще раз проведите эксперимент. В фигурную пробирку налейте 0,3 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1,20 мл раствора KI и 1,50 мл воды. Занесите результат вы табл. 4.4.

4.4. Проведите эксперимент с 0,3 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1,60 мл раствора KI и 1,10 мл H_2O . Результат занесите в табл. 4.4.

Таблица 4.4

№ эксп.	Объем раствора, мл				C_{I^-} , моль/л	$\ln C_{I^-}$	$\Delta\tau$, с	r^*	$\ln v$
	А	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KI	H_2O					
4.1.	3	0,3	0,4	2,3	0,0067				
4.2.	3	0,3	0,8	1,9					
4.3.	3	0,3	1,2	1,5					
4.4.	3	0,3	1,6	1,1					

$$* r = \frac{C_{S_2O_3^{2-}}}{\Delta\tau}$$

Вопросы и задания:

- 1) Напишите уравнение реакции взаимодействия иодида калия с пероксидом водорода в молекулярном и сокращенном ионном виде.
- 2) Объясните, для чего в реакционную смесь вводится тиосульфат натрия?
- 3) На основе данных таблицы 4.4. постройте график в координатах $\ln r - \ln C_I$ при постоянной температуре.
- 4) Определите по графику порядок реакции по иодид-иону. Сопоставьте полученную величину порядка реакции со стехиометрическим коэффициентом при ионе I^- в уравнении реакции.

Опыт 5. Определение энергии активации реакции окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде.

5.1. Налейте с помощью пипетки или дозатора в пробирку-трубочку (рис.4.3.) 3,00 мл раствора А и прибавьте к нему 3 капли раствора крахмала.

В фигурную пробирку налейте 0,40 мл 0,1 М KI, 0,30 мл 0,04 М Na₂S₂O₃ и 2,30 мл H₂O.

Перелейте раствор из пробирки-трубочки в фигурную пробирку, одновременно включив секундомер. Растворы перемешайте и отметьте время появления синей окраски во всем объеме раствора. Занесите результат в табл. 4.5. Отметьте комнатную температуру.

5.2. Налейте в пробирки те же объемы растворов, что и в эксперименте 5.1. и поместите их в термостат, нагретый до ~35°C на 5–7 минут.

Не вынимая фигурную пробирку из термостата, перелейте раствор из пробирки-трубочки в фигурную пробирку и отметьте время появления синей окраски раствора. Занесите результат в табл. 4.5.

5.3. Повторите эксперимент при температуре около 40°C. Результат занесите в табл. 4.5.

5.4. Повторите эксперимент при температуре около 50°C. (Иногда при этой температуре соединение иода с крахмалом не образуется; тогда появляющаяся окраска будет не синей, а желтой). Результат занесите в табл. 4.5.

Таблица 4.5

№ эксперимента	$t, ^\circ\text{C}$	$1000/T, \text{K}^{-1}$	$\Delta\tau, \text{c}$	$r, \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{c})$	$\ln r$
5.1.*					
5.2.					
5.3.					
5.4.					

Вопросы и задания:

- 1) На основе данных таблицы 4.5. постройте график в координатах $\ln r - \frac{1000}{T}$.
- 2) Определите по графику энергию активации реакции окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде.

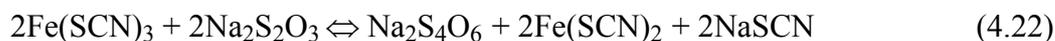
4.4.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Заполненные таблицы 4.4 и 4.5.
2. Графики в координатах $\ln r - \ln C_{I^-}$ и $\ln r - \frac{1000}{T}$.
3. Расчеты порядка и энергии активации реакции окисления иодида калия пероксидом водорода в кислой среде. Результаты всех расчетов должны быть приведены на графиках.

4.5. Работа 4. Катализ и ингибирование химических реакций

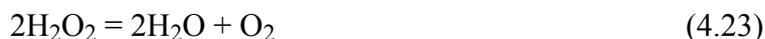
4.5.1. Цель работы:

Гомогенный катализ в настоящей работе рассматривается на примере реакции восстановления ионов Fe^{3+} ионами $S_2O_3^{2-}$, которая ускоряется в присутствии ионов Cu^{2+} :



За восстановлением железа (III) в реакции (4.22) удобно наблюдать по исчезновению ярко красной окраски исходного реагента $Fe(SCN)_3$.

В качестве примера гетерогенного катализа в настоящей работе исследуется реакция разложения пероксида водорода в присутствии твердого диоксида марганца MnO_2 :



Автокаталитический процесс иллюстрируется реакцией взаимодействия перманганата калия $KMnO_4$ с щавелевой кислотой $H_2C_2O_4$ в сернокислой среде.



Автокатализ осуществляется образовавшимися в результате реакции (4.24) ионами Mn^{2+} , которые очень быстро окисляются MnO_4^- до Mn^{3+} :



а затем уже ионы Mn^{3+} взаимодействуют с щавелевой кислотой:



Поэтому, если в исходную реакционную смесь добавить ионы двухвалентного марганца Mn^{2+} , скорость реакции взаимодействия перманганата калия с щавелевой кислотой резко возрастает.

Процесс ингибирования изучается в настоящей работе на примере реакции взаимодействия железа с соляной кислотой. В качестве ингибитора этой реакции используется уротропин.

4.5.2. Реактивы:

Кристаллические вещества: $MnSO_4$; MnO_2 ; железо в виде стружки или проволоки; уротропин.

Растворы: 2 М H_2SO_4 ; 1 М HCl , $H_2C_2O_4$; 3% H_2O_2 (свежеприготовленный); 0,1 М $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, NH_4SCN , $Na_2S_2O_3$, $CuSO_4$, $KMnO_4$.

4.5.3. Оборудование:

Мерный цилиндр, конические пробирки, шпатель, секундомер, пипетки или дозаторы, часовые стекла или стеклянные пластинки, стеклографы или маркеры по стеклу.

4.5.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 6. Гомогенный катализ. Восстановление ионов железа (III)

Приготовьте раствор роданида железа (III) $Fe(SCN)_3$, смешав в колбочке на 50 мл примерно 5 мл 0,1 М раствора $FeCl_3$, и 1 мл 0,1 М раствора NH_4SCN . С помощью пипетки или дозатора поместите по 5 капель приготовленного раствора на 3 часовых стекла. Пронумеруйте стекла.

К раствору на стекле №1 добавьте 5 капель 0,1 М $Na_2S_2O_3$ и отметьте время протекания реакции (до полного обесцвечивания раствора).

К раствору на стекле №2 добавьте одну каплю 0,1 М раствора $CuSO_4$ и 5 капель 0,1 М $Na_2S_2O_3$. Отметьте время протекания реакции.

К раствору на часовом стекле №3 добавьте пять капель 0,1 М раствора $CuSO_4$ и 5 капель 0,1 М $Na_2S_2O_3$. Отметьте время протекания реакции.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдаемое.
- 2) Напишите уравнение реакции.
- 3) Отметьте, как влияет на скорость реакции восстановления Fe^{3+} присутствие ионов Cu^{2+} ?
- 4) Как влияет на скорость реакции количество ионов Cu^{2+} ?

Опыт 7. Гетерогенный катализ. Разложение H_2O_2 в присутствии MnO_2

В две пробирки с помощью мерного цилиндра налейте по 5 мл 3%-ного раствора H_2O_2 . В первую пробирку добавьте немного (на кончике шпателя) порошка MnO_2 , во вторую в два раза больше. Заметьте время начала и окончания выделения пузырьков кислорода в обеих пробирках.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнение реакции.*
- 3) *Сделайте вывод о влиянии количества катализатора MnO_2 на скорость разложения пероксида водорода.*

Опыт 8. Автокатализ. Взаимодействие KMnO_4 с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

К 1 капле 0,1 М KMnO_4 в конической пробирке долейте дистиллированную воду в таком количестве, чтобы получился прозрачный розовый раствор. По 10 капель полученного раствора налейте в две пробирки и добавьте в каждую по две капли 1 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и по 2 капли 2 М H_2SO_4 . Затем в одну из пробирок внесите кристаллик соли MnSO_4 . Определите время обесцвечивания раствора в первой и второй пробирке с помощью секундомера.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнение реакции.*
- 3) *Сделайте вывод о влиянии ионов Mn^{2+} на скорость реакции взаимодействия KMnO_4 с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.*

Опыт 9. Ингибирование. Взаимодействие железа с соляной кислотой.

Налейте в две пробирки до половины их объема 24%-ный раствор HCl . В одну пробирку добавьте на кончике шпателя уротропин. Затем в обе пробирки внесите примерно равные количества железной стружки или проволоки. Некоторое время наблюдайте за выделением водорода.

Вопросы и задания:

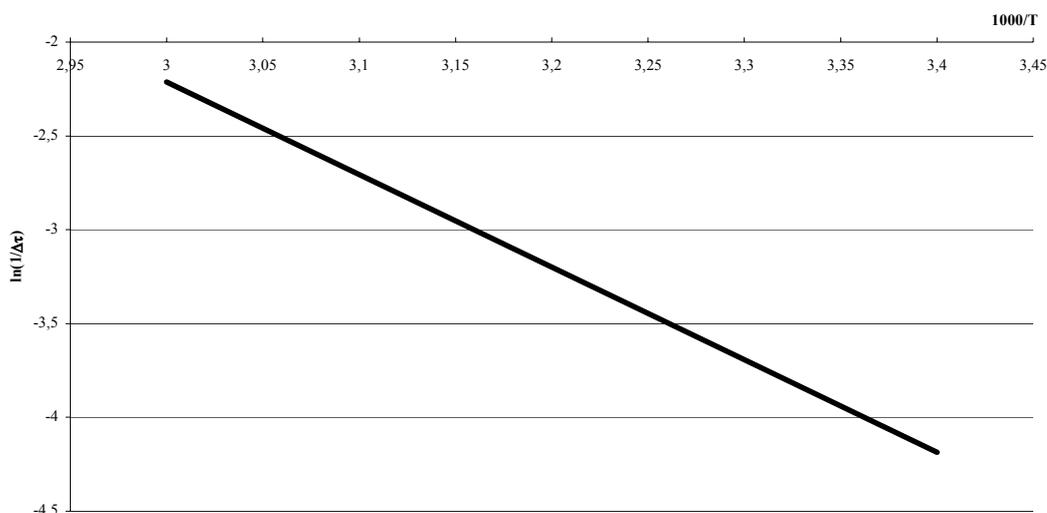
- 1) *Опишите наблюдаемое,*
- 2) *Напишите уравнение реакции,*
- 3) *Сделайте вывод о влиянии уротропина на скорость реакции взаимодействия железа с соляной кислотой.*

4.5.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Описание наблюдений в выполненных опытах.
2. Уравнения реакций.
3. Ответы на вопросы и задания ко всем опытам.

4.6. Задачи:

- 1) Вычислите объем (мл) 30%-ного раствора пероксида водорода ($\rho = 1,114$ г/мл), который следует взять для приготовления 100 мл 3%-ного раствора пероксида водорода ($\rho = 1,01$ г/мл).
- 2) Вычислите, какой объем (мл) 3%-ного раствора пероксида водорода ($\rho = 1,01$ г/мл) требуется для получения 35 мл кислорода, измеренного при $p = 101,3$ кПа и $t = 20^\circ\text{C}$.
- 3) При авариях на АЭС местность заражается изотопом иода (^{131}I). Период его полураспада составляет 8 суток. За какое время этот изотоп распадается на 99 %?
- 4) На какую величину катализатор должен уменьшить E_a , чтобы скорость реакции при 27°C увеличилась в 100 раз?
- 5) Кинетическое уравнение реакции $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ имеет следующий вид:
$$r = kC_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Br}_2}$$
Укажите порядок данной реакции по каждому реагенту и суммарный порядок реакции.
- 6) Вычислить значение E_a из графика, представленного на рисунке



- 7) Константа скорости реакции омыления этилацетата раствором КОН при некоторой температуре равна $2,88$ л/моль·с. Найдите скорость реакции в начальный момент времени, если смешали 1 л $0,5$ М раствора эфира и 1 л $0,5$ М раствора КОН. Реакция имеет первый порядок по эфиру и первый порядок по щелочи.
- 8) На какую величину катализатор должен уменьшить E_a при 27°C , чтобы скорость реакции увеличилась в 10 раз?

Глава 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

5.1 Теоретическая часть

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, при протекании которых происходит изменение **степени окисления** химических элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления – условный (формальный) заряд атома в химическом соединении, который находят по следующим правилам:

1. Степень окисления элемента в простом веществе считается равной нулю.
2. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в молекулу или ион, равна заряду иона (для нейтральной молекулы — нулю).
3. Степень окисления кислорода считается равной -2 , за исключением его соединений со фтором и частиц, в которых два или более атома кислорода соединены друг с другом.
4. Степень окисления водорода принимается равной $+1$, за исключением соединений с металлами.

Степени окисления можно использовать для того, чтобы определять, какие элементы окислились, а какие восстановились в химической реакции.

Окислением называют процесс, при котором степень окисления атома возрастает, то есть становится более положительной, а **восстановлением** — процесс, в результате которого она уменьшается, то есть становится более отрицательной.

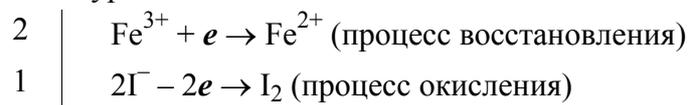
Повышение степени окисления элемента должно сопровождаться потерей им электронов, а понижение — приобретением электронов. Поэтому ОВР могут рассматриваться как реакции, в которых восстановитель отдает, а окислитель принимает электроны.

Вещества, содержащие элемент, степень окисления которого в процессе реакции повышается, называются **восстановителями**. Например, иодид-ион I^- в составе KI является восстановителем, если в процессе химической реакции переходит в молекулярный иод I_2 или в ион IO_3^- .

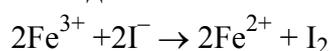
Вещества, содержащие элемент, степень окисления которого в процессе реакции понижается, называются **окислителями**. Например, ион Fe^{+3} в составе $FeCl_3$ является окислителем, если в химической реакции переходит в ион Fe^{+2} .

Некоторые элементы в составе одного и того же соединения могут проявлять свойства и окислителя, и восстановителя. Например, сера в степени окисления $+4$ в составе иона SO_3^{2-} может быть окислителем, если в процессе реакции восстанавливается до простого вещества серы, или восстановителем, если в процессе реакции окисляется до степени окисления $+6$ в составе иона SO_4^{2-} .

Для составления уравнений ОВР чаще всего пользуются методом электронно-ионного баланса. В этом методе сначала записываются и уравниваются отдельно процессы (полуреакции) окисления и восстановления, а затем эти полуреакции комбинируются в суммарную реакцию таким образом, чтобы число отданных восстановителем и принятых окислителем электронов были равны друг другу. Например, процесс взаимодействия FeCl_3 с KI может быть записан через следующие полуреакции:



причем первая реакция для уравнивания числа отданных и принятых электронов должна быть умножена на 2. В результате общее уравнение реакции будет иметь вид:



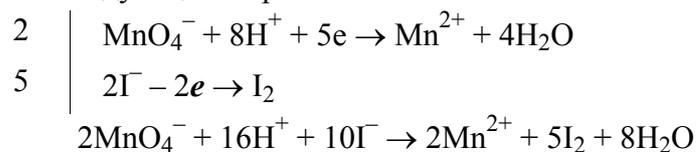
Очень часто при составлении электронно-ионных уравнений полуреакций для уравнивания числа атомов кислорода и водорода в схему включаются молекулы растворителя H_2O и частицы, характеризующие среду — ионы H^+ или OH^- . При этом нужно придерживаться следующих правил:

в кислой среде уравнивание осуществляется за счет H^+ и молекул H_2O ;

в щелочной среде уравнивание осуществляется за счет ионов OH^- и молекул H_2O ;

в нейтральной среде в левой части уравнения добавляются только молекулы воды, в правой могут получаться как ионы H^+ , так и OH^- .

Например, при взаимодействии перманганата калия с иодидом калия в кислой среде соответствующие полуреакции и суммарная ионная реакция могут быть записаны следующим образом:



Чтобы записать уравнение ОВР, необходимо знать продукты реакции. Установить их можно только опытным путем. При экспериментальном исследовании реакции надо обращать внимание на выделение в процессе реакции газов, выпадение осадка, на цвет раствора и т.д.

При написании ОВР необходимо также помнить, что на окислительную способность реагентов влияет рН среды. Например, перманганат ион MnO_4^- в кислой среде, как правило, переходит в катион Mn^{2+} , в нейтральной, слабощелочной и слабощелочной средах его восстановление проходит до MnO_2 , а в сильнощелочной до иона MnO_4^{2-} .

5.1.1. Вопросы по теме:

- 1) Укажите степени окисления элементов в HNO_2 , $HClO$, Cr_2O_3 , H_2SO_4 , $K_2Cr_2O_7$, $NaBr$, KIO_3 , Na_2SO_3 .
- 2) Укажите, какие процессы представляют собой окисление, а какие восстановление:
 $S \rightarrow SO_4^{2-}$, $S \rightarrow S^{2-}$, $2H^+ \rightarrow H_2$, $V^{2+} \rightarrow VO_3^{2-}$, $Br_2 \rightarrow 2Br^-$,
 $NH_4^+ \rightarrow N_2$, $NO_2 \rightarrow NO_2^-$, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, $SO_3^{2-} \rightarrow S$, $I_2 \rightarrow IO_3^-$,
 $F_2 \rightarrow 2F^-$, $Sn \rightarrow Sn^{4+}$, $ClO^- \rightarrow ClO_3^-$, $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$
- 3) Укажите в вышеперечисленных процессах окислители и восстановители.

5.2. Работа 1. Окислительно-восстановительные свойства различных веществ.

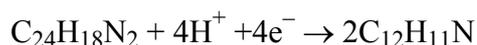
5.2.1. Цель работы

Наличие у веществ окислительных свойств можно доказать, если они вступают во взаимодействие с типичными восстановителями, например с иодид-ионом I^- и дифениламино. При взаимодействии веществ с типичными окислителями, например, перманганат- и дихромат-ионами определяются восстановительные свойства.

Иодид калия реагирует с окислителями с образованием свободного иода:



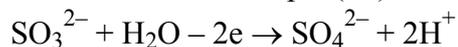
который окрашивает реакцию смесь в присутствии крахмала в синий цвет, а дифениламин — с образованием ярко-синего хинонимина $C_{12}H_{11}N$:



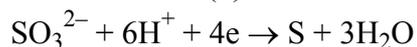
Перманганат-ион в кислой среде в присутствии восстановителей обесцвечивается, а желто-оранжевая окраска дихромат-иона переходит в зеленую окраску иона хрома (III).

При изучении окислительно-восстановительной способности веществ необходимо учитывать, что реакция возможна только тогда, когда один из ее участников может повысить, а другой понизить свои степени окисления, то есть при наличии пары окислитель — восстановитель. Если оба ее участника находятся в своей высшей или низшей степени окисления ОВР между ними невозможна.

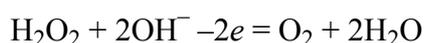
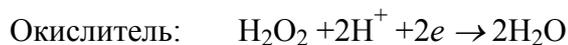
Способность одних и тех же веществ, в зависимости от второго участника реакции, проявлять свойства либо окислителя, либо восстановителя изучается в настоящей работе на примере таких веществ, как сульфит натрия и пероксид водорода. Сера в сульфите натрия находится в промежуточной степени окисления (IV) и может окисляться до серы (VI):



или восстанавливаться до S (0) в соответствии с реакцией:



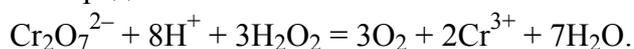
Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода H_2O_2 в зависимости от среды можно представить в виде следующих полуреакций:



Пероксид водорода проявляет свойства окислителя, например, при взаимодействии с хромом в степени окисления +3 в щелочной среде:



а свойства восстановителя — при взаимодействии с дихромат-ионом в сильно-кислой среде:



5.2.2. Реактивы

Растворы: 4М H_2SO_4 , 1 М FeCl_3 , FeSO_4 или соль Мора, NaNO_2 (или KNO_2), NaNO_3 (или KNO_3), SnCl_2 , Na_2SO_4 (или K_2SO_4), Na_2SO_3 (или K_2SO_3); 0,1 М NaOH , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,01 М KMnO_4 ; раствор дифениламина в серной кислоте, 5% KI , раствор крахмала, 10 %, 3 % H_2O_2 ; четыреххлористый углерод.

5.2.3. Оборудование

Пробирки, 4–5 предметных стекол, стеклянные палочки, капельные пипетки, горелки.

5.2.4. Порядок выполнения работы

Опыт 1 Проба на окислитель

1.1. Взаимодействие с KI

В качестве исследуемых возьмите растворы KMnO_4 , FeCl_3 , NaNO_3 , K_2SO_4 , FeCl_2 , MnCl_2 .

На предметное стекло поместите отдельно 1–2 капли KMnO_4 , 1–2 капли раствора KI и 1–2 капли раствора крахмала. Смешайте эти капли стеклянной палочкой и наблюдайте за протеканием реакции. Проведите эксперимент с каждым из исследуемых растворов.

1.2. Взаимодействие с дифениламином

Проведите эксперимент с теми же исследуемыми растворами.

На предметное стекло поместите отдельно 1–2 капли KMnO_4 и 1–2 капли раствора дифениламина. Смешайте эти капли стеклянной палочкой и наблюдайте за изменением цвета раствора. Эксперимент проведите с каждым из исследуемых растворов.

Дифениламин растворен в концентрированной серной кислоте, поэтому работать с ним нужно очень осторожно.

Вопросы и задания

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *На основании результатов наблюдений напишите окислительно-восстановительные реакции, подобрав коэффициенты в них методом электронно-ионного баланса.*
- 3) *Отметьте среди исследуемых вещества, способные проявлять свойства окислителя при взаимодействии с иодидом калия.*
- 4) *Отметьте среди исследуемых вещества, способные проявлять свойства окислителя при взаимодействии с дифениламином.*

Опыт 2 Проба на восстановитель

2.1. Взаимодействие с KMnO_4 .

В качестве исследуемых возьмите растворы KNO_2 , FeCl_2 , K_2SO_4 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. На предметное стекло поместите отдельно 1–2 капли раствора KNO_2 , 1 каплю раствора H_2SO_4 и 1–2 капли раствора KMnO_4 . Соедините эти капли стеклянной палочкой и наблюдайте за протеканием реакции.

Проведите эксперимент с каждым из исследуемых растворов.

2.2. Взаимодействие с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Проведите эксперимент с растворами KNO_2 , FeCl_2 , K_2SO_4 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Соединяйте на предметном стекле 1-2 капли исследуемого раствора, 1 каплю раствора H_2SO_4 и 1–2 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *На основании результатов наблюдений напишите окислительно-восстановительные реакции, подобрав коэффициенты в них методом электронно-ионного баланса.*
- 3) *Подберите коэффициенты в реакциях методом электронно-ионного баланса.*
- 4) *Отметьте среди исследуемых вещества, способные проявлять свойства окислителя при взаимодействии с перманганатом калия.*
- 5) *Отметьте среди исследуемых вещества, способные проявлять свойства окислителя при взаимодействии с дихроматом калия.*

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства иона SO_3^{2-}

Налейте в две пробирки по 2–3 капли 1 М раствора Na_2SO_3 . В первую пробирку добавьте 2 капли 1 М H_2SO_4 и 2 капли 0,5 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, во вторую пробирку 2 капли дистиллированной воды и 5 капель раствора KI .

Перемешайте и отметьте изменения в пробирках.

Вопросы и задания

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *На основании результатов наблюдений напишите окислительно-восстановительные реакции, подобрав коэффициенты в них методом электронно-ионного баланса.*
- 3) *Укажите, в каком случае сульфит-ион проявляет свойства окислителя, а в каком — восстановителя.*

Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства H_2O_2

Возьмите две пробирки. В первую пробирку поместите 2–3 капли раствора соли хрома (III) и добавьте по каплям 2 М раствор гидроксида натрия до растворения образовавшегося осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Затем добавьте к раствору 1–2 капли 10% H_2O_2 или 6–8 капель 3% H_2O_2 и нагрейте.

Во вторую пробирку поместите 2–3 капли раствора дихромата калия, добавьте несколько капель 2 М серной кислоты и 6–8 капель 3% H_2O_2 .

Вопросы и задания

- 1) *Опишите наблюдаемое. Отметьте изменения цвета растворов.*
- 2) *На основании результатов наблюдений напишите окислительно-восстановительные реакции, подобрав коэффициенты в них методом электронно-ионного баланса.*
- 3) *Укажите, в каком случае пероксид водорода проявляет свойства окислителя, а в каком — восстановителя.*

5.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

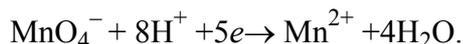
1. Описание наблюдений в выполненных опытах.
2. Ответы на вопросы к опытам.
3. Уравнения реакций (при подборе коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях должен быть использован метод электронно-ионного баланса).

5.3. Работа 2. Влияние pH среды на окислительно-восстановительные свойства веществ.

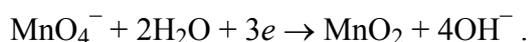
5.3.1. Цель работы

В зависимости от pH среды продукты взаимодействия одних и тех же веществ друг с другом могут быть различными. Особенно наглядно это иллюстрируется на примере реакций с участием перманганат-иона.

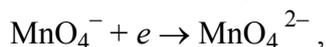
Например, в кислой среде сульфит натрия восстанавливает Mn (VII) до почти бесцветного иона Mn^{2+} :



В нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде осаждается бурый MnO_2 :



В сильнощелочной среде малиновое окрашивание $KMnO_4$ переходит в изумруднозеленое за счет образования иона MnO_4^{2-} :



который неустойчив и постепенно диспропорционирует по реакции:

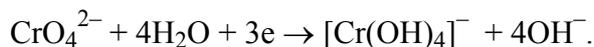


Что касается соединений хрома в высшей степени окисления +6, то в любой среде при взаимодействии с восстановителями его превращение идет до хрома (III), однако состав продуктов различается.

В кислой среде восстановление протекает до образования сине-зеленого аквакомплекса катиона Cr^{+3} :



а в щелочной до образования зеленого гидроксокомплекса $[Cr(OH)_4]^-$ по реакции:



5.3.2. Реактивы

Кристаллические вещества: Na_2SO_3

Растворы: H_2SO_4 ($\rho = 1,83$); 4–5 М H_2SO_4 ; 6М KOH; 2М NaOH; 1 М Na_2SO_3 , NaOH, KOH, H_2SO_4 , $CrCl_3$, $K_2Cr_2O_7$; 0,5 М $K_2Cr_2O_7$, 0,1 М KOH, $KMnO_4$, 10% (3%) H_2O_2 .

5.3.3. Оборудование

Пробирки, штативы, pH-метры, стаканы на 100 мл, пипетки, шпатели, горелка, стеклянные палочки.

5.3.4. Порядок выполнения работы

Опыт 5. Взаимодействие KMnO_4 с Na_2SO_3 в различных средах

Налейте в три пробирки по 2 капли 0,1 М раствора KMnO_4 и по 1 мл дистиллированной воды, затем добавьте в первую пробирку 2 капли 1 М H_2SO_4 , в третью 2 капли 1 М NaOH и во все пробирки по несколько кристаллов сульфита натрия. Тщательно встряхните пробирки и дайте им постоять 2–3 минуты.

Вопросы и задания

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *На основании наблюдений напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, подобрав коэффициенты в них методом электронно-ионного баланса.*
- 3) *Укажите, как среда раствора влияет на состав продуктов взаимодействия KMnO_4 с Na_2SO_3*

Опыт 6. Изучение влияния pH на взаимодействие KMnO_4 с Na_2SO_3

Приготовьте растворы перманганата калия с различными pH. Для этого возьмите 7 мерных стаканов и в каждый пипеткой внесите по 1 мл 0,1 М раствора перманганата калия.

В первый стакан прилейте 30–40 мл воды и 10 мл 2М NaOH 10–12 каплей 0,1 М серной кислоты. Перемешайте стеклянной палочкой и, добавляя воду, доведите объем раствора в стакане до метки 50 мл. Измерьте pH полученного раствора с помощью pH-метра. (pH раствора должен быть в интервале 1–2).

Во второй стакан добавьте 30–40 мл воды, внесите пипеткой 6–8 капель 0,1 М серной кислоты, перемешайте и доведите объем раствора до метки 50 мл. Измерьте pH (pH 2–3).

В третий стакан добавьте воды до метки 50 мл. Измерьте pH (pH от 5–8).

В четвертый стакан внесите 2–4 капли 0,1 М KOH и добавьте воды до метки 50 мл. Измерьте pH (pH 9–10).

В пятый стакан внесите 7–10 капель 0,1 М KOH и добавьте воды до метки 50 мл. Измерьте pH (pH 10–11)

В шестой стакан добавьте 5–6 капель 6 М KOH и доведите объем раствора в стакане до метки 50 мл. Измерьте pH (pH \approx 13).

В седьмой стакан добавьте 10 мл 6 М KOH и добавьте воды до 50 мл. Измерьте pH. (pH \approx 13,5)

Если измеренное значение pH оказывается выше или ниже рекомендуемого, добавьте в соответствующие растворы по 1–2 капли кислоты или щелочи.

Результаты измерения pH растворов занесите в таблицу 4.1.

Отберите пробы полученных растворов в семь предварительно пронумерованных пробирок. Поместите их в штатив. В каждую пробу внесите шпателем по

несколько кристалликов сульфита натрия и наблюдайте за изменениями. Результаты наблюдений (прозрачность, цвет раствора, наличие осадка и его цвет и т.д.) внесите в таблицу 5.1.

Оставьте пробирки в штативе на 10-15 минут и отметьте изменения, которые будут происходить при хранении: изменение цвета или его интенсивности, изменение прозрачности, появление или исчезновение осадка и его цвет и т.д. Результаты наблюдений внесите в таблицу 5.1.

Таблица 5.1

№ стакана	рН	Наблюдения	
		первоначальные	через 10–15 мин
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			

Вопросы и задания

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *На основании наблюдений напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, подобрав коэффициенты в них методом электронно-ионного баланса.*
- 3) *Укажите интервалы рН в пределах которых состав продуктов реакции один и тот же.*

Опыт 7. Взаимодействие $K_2Cr_2O_7$ с Na_2SO_3 в различных средах

Налейте в две пробирки по 1 капле 0,5 М раствора дихромата калия и по 1 мл дистиллированной воды.

Добавьте в первую пробирку 2 капли концентрированной серной кислоты, а во вторую 2 капли 1 М NaOH.

В каждую пробирку внесите на кончике шпателя несколько кристаллов Na_2SO_3 . Встряхните обе пробирки.

Вопросы и задания

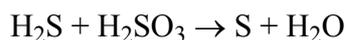
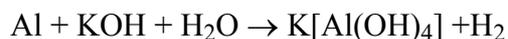
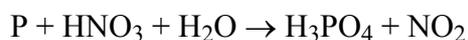
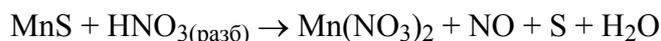
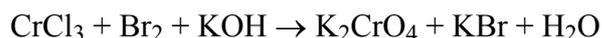
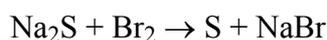
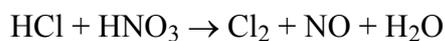
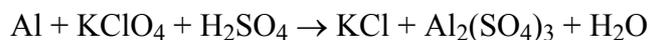
- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *На основании наблюдений напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, подобрав коэффициенты в них методом электронно-ионного баланса.*
- 3) *Укажите, как среда раствора влияет на состав продуктов реакции?*

5.3.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Описания наблюдений в выполненных опытах и пояснения к ним.
2. Ответы на вопросы к опытам.
3. Заполненную таблицу 5.1.
4. Уравнения реакций (при подборе коэффициентов в окислительно–восстановительных реакциях должен быть использован метод электронно–ионного баланса).

5.4. Задачи

- 1) Укажите в нижеприведенных реакциях окислитель и восстановитель.



- 2) Методом электронно-ионного баланса подберите коэффициенты в уравнениях вышеперечисленных реакций.

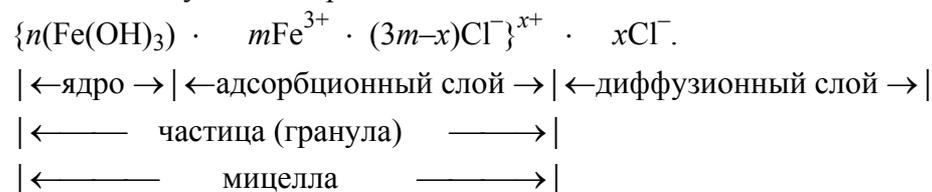
Тема 6. КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

6.1. Теоретическая часть.

Коллоидными называются системы, в которых одно вещество (дисперсная фаза) равномерно распределено в другом (дисперсионная среда). Размер частиц в коллоидных системах составляет 10^{-9} – 10^{-7} м. Необходимым условием существования дисперсных систем является отсутствие химического взаимодействия и взаимной растворимости между компонентами.

Коллоидные системы называют также коллоидными растворами или *золями*. Золи с водной дисперсионной средой — гидрозолями.

Стабильность коллоидных растворов обуславливается наличием электрического заряда на их частицах. Возникновение этого заряда и его знак зависят от условий получения коллоидного раствора. Например, при постепенном приливании водного раствора гидроксида натрия к водному раствору хлорида железа (III), взятому в избытке, строение частицы образующего гидрозоля можно представить следующим образом:



Методы получения коллоидных растворов делятся на две основные группы: диспергирования и конденсации. Методы диспергирования основаны на измельчении крупных частиц до коллоидных размеров. Это могут быть разнообразные механические приемы, а также *пептизация* — переход осадка в коллоидный раствор. Пептизировать можно только свежесформированные осадки, в которых не прошли процессы кристаллизации.

Сущность методов конденсации состоит в соединении отдельных молекул, атомов или ионов вещества в агрегаты коллоидных размеров. Для этой цели часто применяют способ смещения равновесия гидролиза в сторону образования малорастворимых продуктов.

После получения золи могут содержать примеси различных веществ. Для их очистки проводят *диализ*. При диализе коллоидный раствор с содержащимися в нём примесями отделяется от растворителя мембраной (растительной, животной или искусственной), которая пропускает молекулы и ионы низкомолекулярных веществ и растворителя и не пропускают коллоидные частицы. В результате диффузии через мембрану примеси удаляются во внешний растворитель.

Нарушение агрегативной устойчивости, при которой происходит объединение коллоидных частиц в более крупные, называют *коагуляцией*.

6.1.1. Вопросы по теме:

- 1) Какие растворы называют коллоидными? В чём состоит их основное отличие от истинных растворов?
- 2) Какие методы используются для получения коллоидных растворов?
- 3) Что называется коагуляцией и пептизацией? В чём причины этих явлений?
- 4) Что называется диализом?

6.2. Работа 1. Получение коллоидных растворов гидроксида железа (III)

6.2.1. Введение в работу

Целью настоящей работы является получение гидрозоль гидроксида железа (III) методами конденсации и пептизации и определение заряда полученных коллоидных частиц.

Для получения гидрозоль методом конденсации. равновесие гидролиза соли FeCl_3 с помощью длительного кипячения смещается в сторону нерастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Образование золь фиксируется по красно-коричневому цвету раствора.

Получение гидрозоль железа (III) методом пептизации проводится двумя способами. В первом случае добавляют к осадку $\text{Fe}(\text{OH})_3$ раствор FeCl_3 , в результате чего происходит адсорбция ионов Fe^{3+} на частицах свежеполученного осадка. При этом заряд коллоидной частицы повышается, силы отталкивания между ними увеличиваются, и происходит *коллоидное растворение осадка*.

Во втором случае механизм пептизации состоит в том, что при прибавлении раствора соляной кислоты к осадку $\text{Fe}(\text{OH})_3$, часть осадка растворяется, в результате чего образуются ионы Fe^{3+} , которые адсорбируются на поверхности частиц осадка, заряжая их.

Очистка золь гидроксида железа (III) проводится в настоящей работе методом диализа с использованием в качестве полупроницаемой мембраны коллоидного мешочка, который готовится непосредственно перед проведением опыта. Для ускорения диализа в процессе опыта производится периодическая смена внешнего растворителя.

Заряд коллоидных частиц в настоящей работе определяется методом капиллярного анализа, который основан на способности капилляров целлюлозы заряжаться в водных растворах отрицательно. Вследствие этого по капиллярам целлюлозы могут продвигаться только те частицы, которые имеют тот же заряд, что и целлюлоза. Поэтому, если капля золь на фильтровальной бумаге образует окрашенное пятно небольшого диаметра (компактное), то коллоидные частицы заряжены положительно, если пятно большое (расплывчатое) — частицы золь заряжены отрицательно.

6.2.2. Реактивы:

Растворы: 0,05 М, 0,15 М и 0,5 М FeCl₃; 10% NH₃; 0,1 М HCl, коллодий (4% раствор нитроцеллюлозы в смеси 1 : 3 (по объему) этилового спирта и диэтилового эфира).

6.2.3. Оборудование

Конические колбы на 250 мл, фильтровальная бумага.

6.2.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Получение гидрозоля Fe(OH)₃ методом конденсации

В конической колбе на 250 мл нагрейте до кипения 85 мл дистиллированной воды. В кипящую воду небольшими порциями прилейте 15 мл 0,15 М раствора хлорида железа (III) и продолжайте нагревать до появления красно-коричневой окраски раствора.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое. Свидетельствует ли окраска раствора о получении коллоидного раствора:*
- 2) *Напишите реакцию гидролиза FeCl₃.*
- 3) *Составьте схему строения мицеллы полученного гидрозоля гидроксида железа (III).*

Опыт 2. Получение гидрозоля Fe(OH)₃ методом пептизации .

К раствору хлорида железа (III) прилейте раствор аммиачной воды или гидроксида натрия до выпадения осадка. Образовавшийся осадок Fe(OH)₃ отделите от раствора декантацией или центрифугированием. Промойте его дистиллированной водой и разделите на три пробирки.

В первую пробирку добавьте дистиллированной воды и взболтайте осадок. Поставьте пробирку в штатив. Через 10 минут слейте раствор с осадка, вновь добавьте дистиллированную воду и взболтайте. Промывайте осадок водой и взбалтывайте до тех пор, пока полученная взвесь не перестанет отстаиваться и не образуется устойчивый коллоидный раствор.

Во вторую пробирку добавьте раствор FeCl₃, в третью – HCl. Наблюдайте за изменением цвета раствора над осадком.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое. Свидетельствует ли окраска раствора о получении коллоидного раствора.*
- 2) *Составьте схемы строения мицелл гидрозоля гидроксида железа (III) полученных в различных пробирках.*

- 3) *Объясните причины возникновения заряда на грануле в различных пробирках.*

Опыт 3. Очистка гидрозоля железа от примесей методом диализа.

Приготовьте коллодиевый мешочек из раствора коллодия. (ПРИ РАБОТЕ С КОЛЛОДИЕМ НЕОБХОДИМА ОСТОРОЖНОСТЬ, ТАК КАК ОН ПОЖАРООПАСЕН). Налейте коллодий в широкую короткую пробирку и вылейте его обратно. Вращая пробирку, дайте коллодию равномерно распределиться по стенкам пробирки. Затем закрепите пробирку в штативе вверх дном для высушивания пленки (5-10 минут). Осторожно отделите край пленки от пробирки и налейте воды в зазор, чтобы пленка легко отстала от стекла. Извлеките коллодиевый мешочек из пробирки и наденьте его на стеклянную трубку длиной 3 – 5 см. Прикрепите его к трубке ниткой или резиновым кольцом и опустите в стакан с водой.

Не вынимая мешочка из воды, влейте в него подогретый золь гидроксида железа (III). Через 10 минут замените внешний стакан на новый, в который налита чистая теплая дистиллированная вода. Операцию повторяйте до тех пор, пока во внешнем растворе не перестанут обнаруживаться ионы хлора (капля раствора AgNO_3) и ионы Fe^{3+} (капля раствора KSCN), перешедшие из золя в воду. Очищенный золь перелейте в пробирку и сохраните для опыта 4.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Какие изменения в составе мицеллы $\text{Fe}(\text{OH})_3]_n \cdot m\text{Fe}^{3+} \cdot (3m-x)\text{Cl}^{-x} \cdot x\text{Cl}^{-}$ возможны в процессе диализа? Как при этом изменится заряд частиц золя и его устойчивость?*

Опыт 4. Определение знака заряда коллоидной частицы

На фильтровальную бумагу нанесите пипеткой по несколько капель растворов золя гидроксида железа (III), полученных в опытах 1 и 2 и очищенного диализом.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *По размеру окрашенных пятен, оставленных гидрозолями на фильтровальной бумаге, определите заряд коллоидной частицы в каждом случае.*

6.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Описание наблюдений в выполненных опытах.

2. Ответы на вопросы к опытам.
3. Уравнения реакций.

6.3. Работа 2. Изучение коагулирующей способности различных электролитов

6.3.1. Введение в работу

В настоящей работе изучается влияние природы электролита на коагуляцию золя гидроксида железа (III), очищенного методом диализа. Коагулирующее действие оказывает не весь электролит, а его ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Так как гранула золя гидроксида железа (III) заряжена положительно, в работе выбраны электролиты, имеющие один и тот же катион и анионы, имеющие разный заряд и разную массу. Коагулирующая способность анионов тем больше, чем меньше его масса, и чем выше его заряд.

Внешне коагуляция проявляется в изменении цвета или помутнении раствора, или в выпадении осадка (*седиментации*).

6.3.2. Реактивы:

Растворы: 0,01 М KCl, K₂SO₄, K₃[Fe(CN)₆].

6.3.3. Оборудование

Пробирки

6.3.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 5. Коагуляция гидрозоля железа (III)

Возьмите три пробирки. В каждую с помощью микропипетки налейте по 2 мл очищенного диализом золя гидроксида железа (III). Затем по каплям при постоянном перемешивании приливайте в первую пробирку 0,01М раствор KCl, во вторую – 0,01 М K₂SO₄, а в третью — 0,01 М K₃[Fe(CN)₆]. Отметьте количество капель, которое требуется в каждом случае для начала коагуляции золя. Результаты наблюдений занесите в таблицу 6.1.

Таблица 6.1.

Коагулирующий электролит	Количество капель коагулирующего электролита
KCl	
K ₂ SO ₄	
K ₃ [Fe(CN) ₆]	

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*

- 2) Сравните коагулирующее действие разных электролитов. Как оно связано с зарядом анионов и их массой?

6.3.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы:

1. Описание наблюдений в выполненных опытах.
2. Ответы на вопросы к опытам.
3. Уравнения реакций.

6.4. Задачи

- 1) Определите формулу мицеллы золя, полученного добавлением 40 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0,02 моль/л к 50 мл раствора KBr с концентрацией 0,001 моль/л. Каким методом получен такой золь?
- 2) Какой из электролитов — Na_2SO_4 или MgCl_2 — будет обладать большей коагулирующей способностью для золя иодида серебра, полученного смешением равных объёмов раствора иода калия с концентрацией 0,01 моль/л и раствора нитрата серебра с концентрацией 0,015 моль/л?

Тема 7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

7.1 Теоретическая часть.

Практически все элементы периодической системы образуют соединения, состав которых не укладывается в общепринятые представления о валентности, например, NH_4Cl , Na_3AlF_6 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$ и др. Такие соединения получили название комплексных. В них можно выделить центральный ион — *комплексообразователь* и ионы или нейтральные молекулы — *лиганды*, которые располагаются (координируются) вокруг этого центрального иона.

Число связей между лигандами и центральным атомом определяет координационное число (КЧ), которое, как правило, в два раза больше заряда комплексного иона.

Центральный атом и лиганды составляют внутреннюю сферу комплексного соединения, а ионы, компенсирующие заряд комплексного иона — внешнюю.

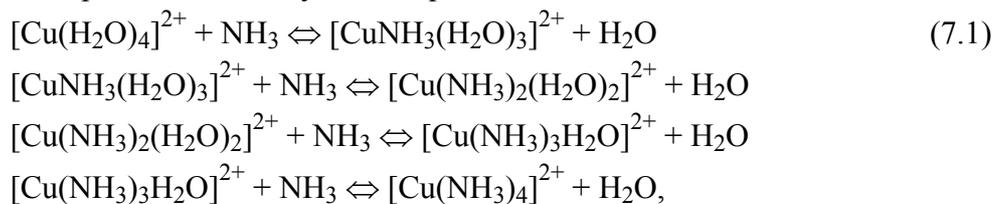
Название комплексного иона записывается одним словом. Сначала указывается лиганд или лиганды, а затем ион-комплексообразователь с указанием его степени окисления. Название отрицательных лигандов обычно имеет соединительную гласную "о". Перечисление лигандов начинается с отрицательно заряженных, затем перечисляются нейтральные лиганды. Число лигандов обозначают префиксами: "ди", "три", "тетра" и т.д. Например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{NO}_3$ – нитрат хлорнитротетраамминкобальта (III).

Если комплексный ион имеет отрицательный заряд, к названию комплексообразователя добавляется окончание «-ат».

Например: $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ – трихлороамминплатинат (II) калия.

Большинство реакций комплексообразования протекает в водных растворах, в которых катионы металлов существуют в виде аквакомплексов. Поэтому процесс «образования» комплексных ионов, в сущности, является процессом замещения молекул растворителя в координационной оболочке комплексообразователя на другие молекулы или ионы.

Например, процесс образование иона тетраамминмеди (II) в водном растворе можно представить следующими реакциями:



в которых молекулы воды в координационной сфере иона Cu^{2+} последовательно замещаются на молекулы аммиака, при сохранении постоянным координационного числа иона-комплексообразователя.

Обычно формулы молекул воды в химическом уравнении не записывают. Поэтому полную реакцию образования аммиачного комплекса чаще всего пишут как присоединение четырех молекул аммиака к двухзарядному иону Cu^{2+} :



Для реакции 7.2 можно записать выражение для константы равновесия, которая называется *константой образования*, или *устойчивости*, комплексного иона и обозначается β

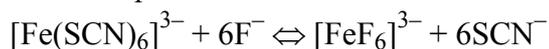
$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5 \cdot 10^{12} \quad (7.3)$$

Величины, обратные константам устойчивости, называются *константами нестойкости* K_n и отражают процесс диссоциации комплексного иона. Так как константы устойчивости и нестойкости — величины обратные друг другу, вполне достаточно пользоваться только одной из них. В настоящее время принято пользоваться константами устойчивости комплексных ионов.

Константа устойчивости — это мера прочности комплексного иона. Если ее значения велики, комплексы являются прочными, если малы — неустойчивыми.

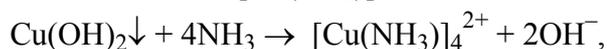
К комплексным соединениям с малоустойчивой внутренней сферой относятся так называемые двойные соли. Примером двойной соли является соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая в твердом состоянии имеет координационную структуру, а в растворе распадается на простые ионы. Соль Мора используют для приготовления растворов железа (II), так как в ее растворе катион Fe^{2+} становится устойчивым к окислению кислородом воздуха.

Основные реакции, в которые вступают комплексные соединения, определяются устойчивостью образующихся в этих реакциях соединений. Например, равновесие реакции:

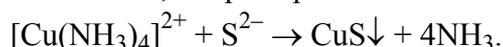


смещается в сторону образования более устойчивой комплексной частицы $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

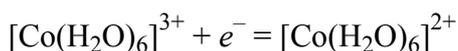
Осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в аммиаке вследствие высокой устойчивости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



который в свою очередь может быть разрушен при добавлении в раствор аниона, образующего с ионом комплексообразователем соединение с очень малой величиной ПР, например:

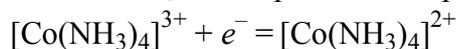


Наличие во внутренней сфере иона-комплексообразователя лиганда, отличного от воды, значительно изменяет и его окислительно-восстановительные свойства. Например, стандартный электродный потенциал E° сопряженной пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ в водном растворе равен 1,84 В и относится к реакции:



Значение E° показывает, что аквакомплекс кобальта (III) неустойчив и является очень сильным окислителем.

Когда ионы кобальта (III) и кобальта (II) находятся в растворе в виде аммиачных комплексов, стандартный электродный потенциал реакции:



составляет примерно 0,1 В. Величина потенциала свидетельствует о том, что кобальт (III) в составе аммиачного комплекса устойчив и сколько-нибудь заметных окислительных свойств проявлять не может.

7.1.1. Вопросы по теме

- 1) *Какие соединения называются комплексными?*
- 2) *Какие молекулы и ионы могут являться лигандами в комплексных соединениях?*
- 3) *Назовите соединения: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.*
- 4) *Напишите константы устойчивости вышеперечисленных комплексных ионов.*
- 5) *Приведите примеры реакций, которые способны разрушить вышеперечисленные комплексные ионы.*

7.2 Работа 1. Получение комплексных соединений переходных металлов и исследование их устойчивости.

7.2.1 Цель работы

В настоящей работе изучаются процессы образования и разрушения аммиачных и гидроксокомплексов соединений железа (II), кобальта (II), меди (II) и хрома (III). Большинство соединений этих металлов окрашены, поэтому за реакциями с их участием легко наблюдать по изменению цвета растворов.

Аммиачные комплексы получают замещением воды во внутренней сфере аквакомплекса, на молекулы аммиака:



голубой сине-фиолетовый

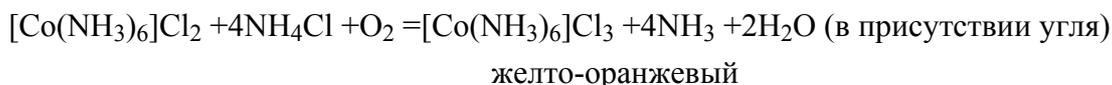


фиолетовый желтый

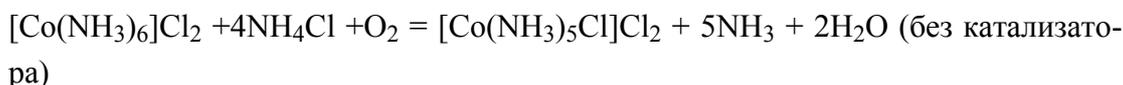


бледно-розовый розовый

Особенностью кобальта (II), координированного молекулами аммиака, является его способность к окислению кислородом воздуха по реакции:

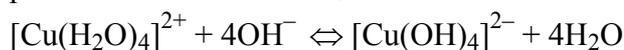


или

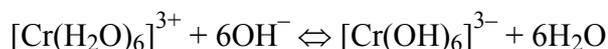


вишнево красный

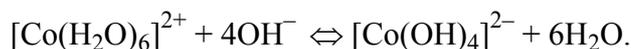
Гидроксокомплексы переходных металлов получают при добавлении к растворам их солей избытка щелочи:



синий



зеленый



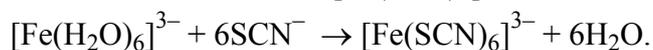
синий

Процессы образования аммиакатов и гидроксокомплексов переходных металлов идут через стадию образования нерастворимых гидроксидов, которые затем растворяются в избытке соответствующего реактива:

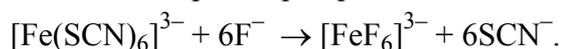


Однако, если образующееся комплексное соединение малоустойчиво, как например гексаамин железа (II), растворения осадка гидроксида в избытке соответствующего реагента не происходит.

Последовательное замещение лигандов во внутренней координационной сфере с образованием более прочных комплексных ионов изучается на примере реакций с участием железа (III). Образование роданидного комплекса из гидратированного иона железа (III) отмечается по появлению кроваво-красной окраски комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$:



О смещение равновесия в сторону фторидного комплекса свидетельствует обесцвечивание раствора при добавлении к роданидному комплексу ионов F^- :



Комплексные ионы могут разрушаться веществами, образующими с ионом-комплексообразователем другие более прочные соединения. Такими соединениями практически для всех исследуемых металлов, кроме хрома, являются сульфиды, имеющие очень малые значения ПР.

7.2.2 Реактивы

Растворы: 0,1 М CuSO_4 , CrCl_3 ; CoCl_2 , соли Мора; 2М NaOH ; концентрированный NH_3 ; насыщенный NaF .

7.2.3. Оборудование

Конические пробирки, пипетки капельные,

7.2.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Образование и разрушение аммиакатов переходных металлов.

Возьмите четыре пробирки. В первую пробирку налейте ~1 мл 0,1М раствора CuSO_4 , во вторую — ~1 мл 0,1М раствора CrCl_3 ; в третью — ~1 мл 0,1М раствора CoCl_2 , в четвертую — ~1 мл 0,1 М раствора соли Мора. В пробирку с раствором CoCl_2 добавьте несколько кристалликов NH_4Cl и взболтайте содержимое до полного растворения кристаллов⁸.

Затем в каждую пробирку добавьте по 1 капле концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте выпадение осадков гидроксидов соответствующих солей. К полученным осадкам добавьте еще по 3 капли раствора аммиака. Отметьте пробирки в которых осадок не растворится.

Растворы аммиакатов испытайте на взаимодействие с 0,1 М раствором Na_2S .

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое. Отметьте цвета растворов и осадков*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Напишите выражения для констант устойчивости комплексных ионов.*
- 4) *Отметьте и объясните отличия в поведении хрома и железа.*

Опыт 2. Образование и разрушение гидроксокомплексов переходных металлов.

Возьмите четыре пробирки. В первую пробирку налейте ~1 мл 0,1М раствора CuSO_4 , во вторую — ~1 мл 0,1М раствора CrCl_3 ; в третью — ~1 мл 0,1М раствора CoSO_4 , в четвертую — ~1 мл 0,1 М раствора соли Мора. Добавьте в каждую пробирку по 1 капле 2 М раствора NaOH и наблюдайте выпадение осадков гидроксидов. К полученным осадкам добавьте еще по 3 капли 2 М раствора NaOH . Отметьте пробирки в которых осадок не растворится.

⁸ Получении аммиакатов кобальта (II) и (III) необходимо проводить в присутствии аммиачного буфера (во избежании образования серо-голубого комплексного иона гидроксокобальта (II) сложного состава). Для этого в систему необходимо добавить кристаллы хлорида аммония.

Добавьте по каплям к растворам гидроксокомплексов 0,1 М раствор Na_2S .

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое. Отметьте цвета растворов и осадков.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Напишите выражения для констант устойчивости комплексных ионов.*

Опыт 3. Замещение лиганда в комплексных соединениях железа (III)

Налейте в пробирку ~1 мл 0,1 М раствора FeCl_3 и добавьте несколько капель 0,1 М раствора роданида аммония NH_4SCN . Отметьте изменение окраски раствора.

К раствору роданида железа добавьте несколько капель насыщенного раствора NaF . Наблюдайте обесцвечивание раствора.

Вопросы и задания

- 1) *Опишите Ваши наблюдения и объясните их.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Напишите выражения для констант устойчивости комплексных ионов.*

7.2.5. Что должен представить студент преподавателю при сдаче работы:

1. Описание наблюдений в выполненных опытах.
2. Уравнения реакций.
3. Ответы на вопросы к опытам.

7.3 Работа 2. Сравнение свойств катиона двухвалентного железа в составе двойной и комплексной солей.

В качестве двойной соли в настоящей работе используется соль Мора, в растворе которой железо (II) присутствует в виде гидратированных ионов, в качестве комплексной — гексацианоферрат калия (желтая кровяная соль), в растворе которого железо присутствует в составе комплексной частицы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

В процессе комплексообразования происходит связывание ионов металлов в прочные частицы, в результате чего концентрация их в растворе уменьшается и в некоторых случаях становится недостаточной для образования малорастворимых соединений, например сульфидов или гидроксидов. Поэтому отсутствие осадка при добавлении соответствующих анионов к раствору комплексной соли является косвенной характеристикой прочности этого иона и свидетельствует об отличиях в поведении ионов в составе комплексных и двойных солей.

Изменение окислительно-восстановительных свойств катионов металлов в результате комплексообразования изучается в настоящей работе на примере реакций железа (II), в составе соли Мора и гексацианоферрата калия, и кобальта (II), в составе аквакомплекса и аммиачного комплекса. В качестве окислителей используются: для железа (II) — перманганат калия и иод, для кобальта (II) — кислород воздуха и пероксид водорода.

7.3.2 Реактивы

Кристаллические вещества: NH_4Cl .

Растворы: 0,1 М соль Мора, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Na_2S ; CoCl_2 концентрированный NH_3 .

7.3.3. Оборудование

Штатив с коническими и термостойкими пробирками, пипетки капельные (1 – 2 мл.)

7.3.4. Порядок выполнения эксперимента

.Опыт 4 Взаимодействие соли Мора и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с сульфид-ионом
Возьмите 2 пробирки. В одну налейте 5 капель 0,1 М раствора соли Мора, во вторую — 5 капель 0,1 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В обе пробирки добавьте по 1 капле 0,1 М раствора Na_2S и наблюдайте за изменениями, происходящими в растворе.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдаемое. Отметьте цвета растворов и осадков. Результаты наблюдений занесите в табл. 7.1.
- 2) Напишите уравнения реакций и объясните различное поведение иона Fe^{2+} в составе комплексной и двойной соли.

Опыт 5 Взаимодействие соли Мора и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с гидроксид-ионом

Возьмите 2 пробирки. В одну налейте 5 капель 0,1 М раствора соли Мора, во вторую — 5 капель 0,1 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В обе пробирки добавьте по 1 капле 2 М раствора NaOH и наблюдайте за изменениями, происходящими в растворе.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдаемое. Отметьте цвета растворов и осадков. Результаты наблюдений занесите в табл. 7.1.
- 2) Напишите уравнения реакций и объясните различное поведение иона Fe^{2+} в составе комплексной и двойной соли.

Опыт 6. Окислительно-восстановительные свойства железа (II) в составе двойной и комплексной соли.

6.1. Взаимодействие с иодной водой

Налейте в одну пробирку 5 капель 0,1 М раствор $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, а в другую 5 капель 0,1 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В обе пробирки добавьте по одной капле иодной воды и по три капли бензола. Встряхните пробирки. Результаты наблюдений занесите в таблицу 7.1.

6.2. Взаимодействие с KMnO_4

Налейте в одну пробирку 5 капель 0,1 М раствор $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, а в другую 5 капель 0,1 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В обе пробирки прилейте по 1-2 капле 0,1 М раствора KMnO_4 .

Результаты наблюдений занесите в таблицу 7.1.

Таблица 7.1.

Номер опыта	Реактив	Наблюдаемые явления	
		$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
4	Na_2S		
5.	NaOH		
6.1.	$\text{I}_2 \text{ 'aq}$		
6.2.	KMnO_4		

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдаемое. Отметьте цвета растворов и осадков. Результаты наблюдений занесите в табл. 7.1.
- 2) Напишите уравнения реакций и объясните различное поведение иона Fe^{2+} в составе комплексной и двойной соли..
- 3) Какие ионы образуются в растворах соединений $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$? Как обнаружить эти ионы?

Опыт 7. Окислительно-восстановительные свойства кобальта (II) в составе простой и комплексной соли.

В две пробирки налейте по 5 капель 0,1 М раствора CoCl_2 . Первую оставьте в качестве свидетеля, а во второй растворите несколько кристалликов хлорида аммония и добавьте 3-4 капли насыщенного раствора аммиака.

Затем раствор аммиаката кобальта (II), полученный во второй пробирке, разделите на две части. Одну из них поставьте в штатив рядом с первой пробиркой и наблюдайте в течении 30 минут за изменением цвета раствора.

Во вторую часть раствора аммиаката кобальта (II) и в пробирку с раствором CoCl_2 . добавьте по несколько капель пероксида натрия. Отметьте изменения, происходящие в растворах.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое. Отметьте цвета растворов и осадков*
- 2) *Для чего добавляется хлорид аммония?*
- 3) *Напишите уравнения реакций и объясните изменение восстановительной способности кобальта (II) в составе аммиачного комплекса по сравнению с аквакомплексом.*

7.3.5. Что должен представить студент преподавателю при сдаче работы:

1. Описание наблюдений в выполненных опытах.
2. Уравнения реакций.
3. Ответы на вопросы к опытам.

7.4 Работа 3. Определение константы устойчивости комплексного иона

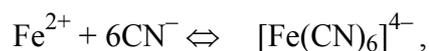
7.4.1 Цель работы

В настоящей работе определяется константа устойчивости комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, которая равна:

и может быть вычислена, если известны концентрации ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Fe}^{2+}]$ и $[\text{CN}^-]$. Концентрация $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ задается концентрацией используемого в опыте раствора гексацианоферрата (II) калия (C_0), который полностью диссоциирует по реакции:



Концентрация иона $[\text{Fe}^{2+}]$ определяется с помощью концентрационного гальванического элемента. В соответствии с реакцией образования комплексного иона:



Концентрация цианид-ионов в 6 раз больше концентрации ионов железа (II).

Схема концентрационного гальванического элемента приведена на рис. 7.1.

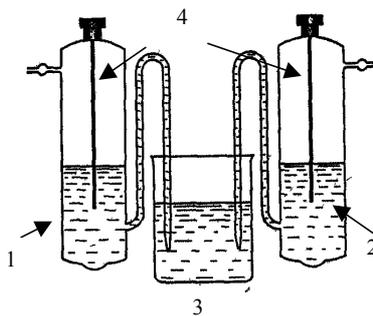


Рис. 7.1. Схема концентрационного элемента.

1 — стеклянный сосудик, заполненный раствором соли Мора,
 2 — стеклянный сосудик, заполненный раствором гексацианоферрата (II) калия;
 3 — электролитический мостик, заполненный раствором KCl, 4 — 4 — железные электроды

В один из сосудиков (1) наливается раствор соли Мора точно известной концентрации (C_1), а в другой (2) — раствор гексацианоферрата калия (II), также точно известной концентрации (C_3). Сосудики соединяются электролитическим мостиком (3) с насыщенным раствором KCl и в оба раствора опускаются железные электроды (4). Электроды присоединяются к клеммам потенциометра, и измеряется э.д.с. собранного элемента.

По уравнению Нернста э.д.с. концентрационного элемента равна:

$$\text{э.д.с.} = \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

где C_1 , — концентрации ионов железа в растворе соли Мора, C_2 — концентрация ионов железа в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$

Концентрация ионов Fe^{2+} в составе соли Мора равна ее исходной концентрации (C_1), а концентрация ионов Fe^{2+} в составе комплексной соли может быть рассчитана из экспериментальных результатов определения э.д.с.:

$$\lg C_2 = \lg C_1 - \frac{2 \cdot \text{э.д.с.}}{0,059}$$

Тогда, константа устойчивости рассчитывается по уравнению:

$$\beta = \frac{C_0}{C_2 \cdot (6C_2)^6}$$

7.4.2 Реактивы

Растворы: 1 М соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; насыщенный КСl

7.4.3. Оборудование

Стеклянные стаканы на 50 мл, железные электроды, электролитический мостик, заполненный КСl, прибор для измерения э.д.с.

7.4.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 8. Определение $K_{\text{уст.}}$ комплексного иона потенциометрическим методом.

В один из стеклянных стаканов (рис. 7.1) налейте 15 мл 1 М раствора соли Мора, в другой – 15 мл 1 М раствора гексацианоферрата (II) калия и опустите в них хорошо зачищенные железные электроды. Соедините растворы электролитическим мостиком. Измерьте э.д.с. собранного элемента.

Вопросы и задания:

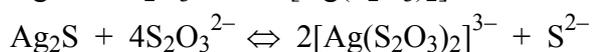
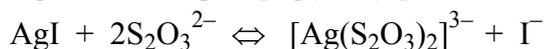
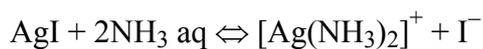
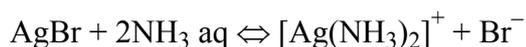
- 1) По результатам измерения э.д.с. концентрационного элемента рассчитайте концентрацию ионов Fe^{2+} в растворе гексацианоферрата калия.*
- 2) Рассчитайте константу устойчивости комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.*
- 3) Сравните рассчитанное значение константы устойчивости с табличным. Объясните причины возможных расхождений.*

7.4.5. Что должен представить студент преподавателю при сдаче работы:

1. Результаты измерения э.д.с. концентрационного элемента.
2. Расчет концентрации ионов железа (II) в растворе комплексной соли.
3. Расчет константы устойчивости комплексного иона.
4. Ответы на вопросы к опыту.

7.5. Задачи

- 1) Вычислите константы равновесия следующих реакций, используя величины IP и β соответствующих соединений :
$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \text{ aq} \Leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$$



Что можно сказать о направлении смещения равновесия?

- 2) При каком значении pH начнется выпадение осадка гидроксида из 0,1М раствора сульфата гексаамминкобальта (II) при добавлении раствора щелочи?
- 3) Выпадет ли осадок при сливании 50 мл 0,005М раствора КОН и 30мл 0,2М раствора хлорида тетрааминмеди (II)?
- 4) Можно ли окислить железо, входящее в комплексный ион $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ бромом до а) Fe^{3+} , б) FeO_4^{2-} ?
- 5) Рассчитайте значение $\Delta_r G^o$ процессов диссоциации комплексных ионов в задании 1 и укажите направление смещения равновесия процесса диссоциации.
- 6) Рассчитайте концентрации всех ионов в 0,1 М водном растворе сульфата гексаамминкобальта (III).

Глава 8. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ВЕЩЕСТВАМИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

8.1. Теоретическая часть.

Химические реакции между твердыми веществами используются как метод химического анализа для определения состава геологических объектов (руд, минералов). Достаточно часто эти реакции проводятся на образцах, приготовленных непосредственно из самого минерала. Однако, если в исследуемой пробе анализируемый элемент присутствует в виде оксида, сульфида или карбоната, перед проведением аналитических реакций его переводят в более реакционноспособное соединение.

Для этого используют, например, хлорид аммония, который заменяет соляную кислоту, легко разлагаясь по реакции:



или гидросульфат калия KHSO_4 , который реагирует с изучаемым веществом с образованием растворимых сульфатов:



Скорость реакций между твердыми веществами существенно ниже, чем в растворах, поэтому ее необходимо увеличивать за счет:

- 1) увеличения поверхности соприкосновения веществ путем растирания в ступке реакционной массы до порошкообразного состояния;
- 2) постоянного перемешивания реакционной массы;
- 3) использования малых количеств веществ (достаточно 1 мг);
- 4) нагрева реакционной смеси (если реакция не идет при комнатной температуре).

Качественное распознавание состава анализируемых веществ основано на получении окрашенных соединений элементов, входящих в его состав. При этом нередки случаи, когда несколько элементов, входящих в состав одного вещества образуют окрашенные продукты с одним и тем же реагентом. Поэтому большую роль при проведении реакций между твердыми веществами играет предотвращение возможности образования окрашенных соединений сопутствующими элементами. Маскирующее действие сопутствующих элементов устраняется переводом их в неокрашенные соединения другой валентности или в прочные неокрашенные комплексные соединения.

8.1.1. Вопросы по теме

- 1) Почему твердофазные реакции применяют при анализе геологических объектов?
- 2) Какие условия способствуют быстрому протеканию реакций между твердыми веществами?

- 3) В каких случаях перед проведением качественных реакций на элемент требуется провести предварительную обработку минерала?

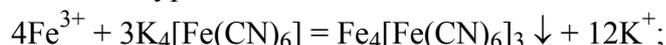
8.2. Работа 1. Определение ионов железа (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II), свинца (II)

8.2.1. Цель работы

В настоящей работе проводится изучение твердофазных химических реакций, позволяющих обнаружить присутствие катионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в их индивидуальных соединениях.

Для определения железа (III) используются реакции:

1) с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в результате которой образуется окрашенное в ярко-синий цвет комплексное соединение $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, называемое «берлинской лазурью»:

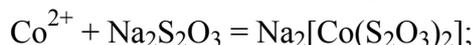
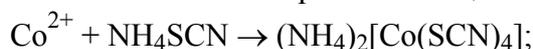


2) с роданидом аммония NH_4SCN , в результате которой реакционная смесь окрашивается в кроваво-красный цвет роданида железа (III):



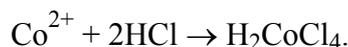
О присутствии кобальта (II) судят по реакциям:

1) с роданидом аммония NH_4SCN или тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по образованию комплексных солей кобальта ярко-синего цвета:

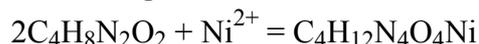


которые в присутствии воды легко разрушаются и превращаются в аквакомплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ розового цвета.

2) с концентрированной соляной кислотой по образованию хлоркобальтовой кислоты сине-фиолетового цвета:



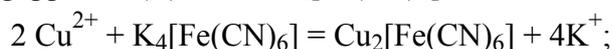
Присутствие никеля (II) подтверждается реакцией с диметилглиоксимом $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (реакция Л.А.Чугаева) по образованию в щелочной среде диметилглиоксимата никеля (II) малиново-красного цвета:



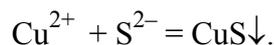
При образовании данного внутримолекулярного соединения ион Ni^{2+} замещает два иона H^+ в кислотных группах $=\text{N}-\text{OH}$ двух молекул диметилглиоксима.

Присутствие меди (II) в исследуемых образцах может быть установлено:

1) по образованию красно-бурого комплексного соединения меди (II) при реакции с гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



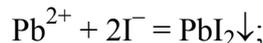
2) по образованию черного сульфида меди (II) при реакции с сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или натрия Na_2S :



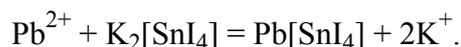
Поскольку ПР сульфида меди является очень маленькой величиной, то данной реакции определяются даже следовые количества меди (II).

Свинец (II) можно обнаружить реакциями:

1) с иодидом калия по образованию золотисто-желтого иодида свинца (II):



2) с комплексной солью олова $\text{K}_2[\text{SnI}_4]$ по образованию оранжево-красного комплекса свинца (II):



8.2.2. Реактивы

Кристаллические соли и твердые вещества: Fe_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NH_4SCN , CoSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, SnCl_2 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (диметилглиоксим), NiCO_3 , NH_4Cl , NiSO_4 , CuCO_3 , KHSO_4 , Na_2S , PbSO_4 , KI .

Растворы: концентрированная HCl , 20% NaOH , концентрированный NH_3 .

8.2.3. Оборудование

Фарфоровая ступка, пестик, фарфоровые ступки, пробирки в штативе, горелка, шпатель.

8.2.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Определение железа (III)

1.1. Реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Небольшое количество (на кончике шпателя) Fe_2O_3 (гематит) тщательно разотрите в фарфоровой ступке с 4–5-кратным количеством NH_4Cl . Смесь перенесите в пробирку и нагрейте в течение 3–5 минут на горелке до появления желто-бурой окраски смеси, свидетельствующей об образовании хлорида железа (III). Полученную смесь разделите на три части.

Одну часть и поместите в фарфоровую ступку. Тщательно разотрите ее с равным количеством сухого $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и наблюдайте за прохождением реакции.

1.2. Реакция с NH_4SCN

Вторую порцию смеси, полученной в опыте 1.1., поместите в чистую фарфоровую ступку и разотрите с равным количеством NH_4SCN . Отметьте наблюдаемые изменения.

Третью часть смеси оставьте для опыта 10.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Занесите результаты эксперимента в табл. 8.1.*

Опыт 2. Определение кобальта (II)

2.1. Реакция с NH_4SCN

В фарфоровой ступке разотрите небольшое количество (на кончике шпателя) CoSO_4 с равным количеством сухого NH_4SCN . Отметьте цвет. Затем добавьте к полученной смеси 1 мл воды.

2.2. Реакция с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

К небольшой порции CoSO_4 добавьте такое же количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемешайте смесь и отметьте ее цвет. Добавьте к ней несколько капель воды.

2.3. Реакция с концентрированной HCl

В чистой фарфоровой ступке разотрите небольшое количество сульфата кобальта (II) с одной каплей концентрированной HCl .

Вопросы и задания

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Занесите результаты эксперимента в табл. 8.1.*

Опыт 6. Определение никеля (II) по реакции с диметилглиоксимом

Небольшое количество (на кончике шпателя) NiCO_3 разотрите в фарфоровой ступке с равным количеством диметилглиоксима.

Добавьте к полученной смеси одну каплю водного раствора щелочи.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнение реакции.*
- 3) *Занесите результаты эксперимента в табл. 8.1.*

Опыт 7. Определение меди (II)

7.1. Реакция с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Несколько кристалликов CuCO_3 разотрите в фарфоровой ступке с таким же количеством KHSO_4 и каплей воды.

К полученной смеси добавьте равное количество $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и тщательно разотрите пестиком.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнение реакции.*
- 3) *Занесите результаты эксперимента в табл. 8.1.*

7.2. Реакция с Na_2S

В чистой фарфоровой ступке разотрите несколько кристаллов CuCO_3 и Na_2S и наблюдайте образование сульфида меди (II).

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдаемое.
- 2) Напишите уравнение реакции.
- 3) Занесите результаты эксперимента в табл. 8.1.

Опыт 8. Определение свинца (II)

8.1. Реакция с KI .

Небольшое количество (на кончике шпателя) PbSO_4 разотрите в фарфоровой ступке с таким же количеством KI .

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдаемое.
- 2) Напишите уравнения реакций.
- 3) Занесите результаты эксперимента в табл. 8.1.

8.2. Реакция с SnCl_2

В чистой фарфоровой ступке к небольшому количеству PbSO_4 добавьте столько же KI и разотрите до появления окраски.

К полученной смеси добавьте несколько кристаллов SnCl_2 и снова тщательно разотрите смесь. Наблюдайте появление окраски, свидетельствующей об образовании комплексной соли свинца.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдаемое.
- 2) Напишите уравнение реакции.
- 3) Занесите результаты эксперимента в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Ион	Реактив	Условия проведения реакции	Уравнение реакции	Наблюдаемые явления

Опыт 9. Открытие ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} при их совместном присутствии с использованием индивидуальных реактивов без маскирования

В фарфоровой ступке составьте смесь из равных количеств (на кончике шпателя) сульфатов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 , NiSO_4 , PbSO_4 , CuSO_4 . Эту смесь тщательно перемешайте и разотрите.

Небольшое количество (примерно 1/5 часть) анализируемой смеси поместите в фарфоровую ступку, прибавьте несколько кристаллов NH_4SCN и разотрите. Отметьте появившуюся окраску.

К другой порции полученной смеси добавьте несколько кристаллов тиосульфата натрия и еще раз тщательно разотрите ее. Отметьте окраску.

Небольшое количество исходной смеси солей поместите в чистую фарфоровую ступку и добавьте такое же количество диметилглиоксима. Тщательно разотрите смесь, добавьте несколько капель раствора аммиака.

Очень небольшое количество исходной смеси поместите в чистую фарфоровую ступку и добавьте к ней такое же количество иодида калия. Разотрите полученную смесь и прибавьте каплю воды. Наблюдайте появление окраски.

Несколько кристаллов исходной смеси поместите в чистую фарфоровую ступку и добавьте такое же количество сульфида натрия (аммония). Разотрите полученную смесь. Наблюдайте окрашивание смеси в черный цвет.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Отличается ли окраска смеси, свидетельствующая о присутствии того или иного иона в смеси солей, от результатов определения этих же ионов в индивидуальных соединениях?*

8.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы

1. Ответы на вопросы к опытам.
2. Таблицу 8.1 с описанием наблюдений и уравнениями реакций.
3. Схему определения ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} при их совместном присутствии.

8.3. Работа 2. Твердофазные реакции, маскирующие присутствие ионов железа (III) и меди (II).

8.3.1. Цель работы

Для устранения мешающего влияния железа (III), которое препятствует определению кобальта, никеля и меди, используют его способность образовывать прочные бесцветные фторидные комплексные соединения:

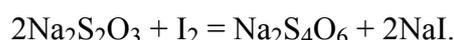


Ионы меди (II), окрашенные в синий или сине-зеленый цвет, маскируют путем их восстановления до ионов меди (I). В качестве восстановителя можно, например, использовать, тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Кроме того, необходимого

эффекта можно добиться, если добавить в исследуемую смесь тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (Thio), с которой ионы Cu^{2+} образуют бесцветное комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{Thio})_4]^{2+}$:



Открытию свинца по реакции с KI мешают ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} , так как они окисляют KI до свободного иода. Это приводит к окрашиванию смеси в темно-желтый (до черного) цвет. Для устранения мешающего влияния этих ионов в реакционную смесь вводят тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, после растирания в ступке с которым иод исчезает в результате реакции:



В настоящей работе предлагается следующая схема определения ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , и Cu^{2+} при их совместном присутствии с использованием маскирования:

Fe^{3+} (на фоне меди (II)) \rightarrow Co^{2+} (на фоне железа (III)) \rightarrow Ni^{2+} \rightarrow Pb^{2+} (на фоне меди (II) и железа (III)) \rightarrow Cu^{2+} (на фоне железа (III)).

8.3.2. Реактивы

Кристаллические соли и твердые вещества: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaF, CoSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (диметилглиоксим); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2S , KSCN, $(\text{NH}_2)_2\text{SC}$ (тиомочевина), PbSO_4 , KI, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , CuSO_4 , KSCN.

Растворы: 20%-ный NaOH.

8.3.3. Оборудование

Фарфоровая ступка, пестик, пробирки в штативе, горелка, шпатель.

8.3.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 10. Устранение мешающего влияния железа (III)

Остаток смеси, полученной в опыте 1.1 разделите на две фарфоровые ступки.

В первую ступку добавьте $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и разотрите смесь. Отметьте окраску.

Во второй ступке разотрите смесь с 4-5-кратным количеством фторида натрия до полного исчезновения желтой окраски. Затем добавьте к полученной смеси $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и еще раз тщательно разотрите.

Вопросы и задания:

- 1) Опишите наблюдаемое.
- 2) Напишите уравнения реакций.
- 3) Сравните окраски смесей в первой и второй ступках и объясните отличия.

Опыт 11. Устранение мешающего влияния меди (II).

11.1. Реакция с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

В две фарфоровые ступки поместите по несколько кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В первую ступку добавьте 3–4-кратное количество KSCN , тщательно разотрите смесь и добавьте каплю воды.

Во вторую ступку добавьте 5–6-кратное количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и после тщательного растирания добавьте несколько кристаллов KSCN и, как всегда, разотрите.

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Сравните окраски смесей в первой и второй ступках и объясните отличие.*

11.2. Реакция с тиомочевинной

К нескольким кристаллам $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ добавьте небольшими порциями тиомочевину при непрерывном растирании в ступке до исчезновения окраски.

Убедитесь в прочности образовавшегося бесцветного комплекса меди с тиомочевинной ($[\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$), растерев в ступке эту соль с несколькими кристаллами Na_2S .

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Сделайте вывод о прочности комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$.*

Опыт 12 Открытие ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} при их совместном присутствии с использованием маскирования

В фарфоровой ступке составьте смесь из равных количеств (на кончике шпателя) сульфатов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CoSO_4 , NiSO_4 , PbSO_4 , CuSO_4 . Эту смесь тщательно перемешайте и разотрите.

Небольшое количество (примерно 1/5 часть) анализируемой смеси поместите в фарфоровую ступку, прибавьте несколько кристаллов тиомочевины и разотрите.

К полученной смеси добавьте $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, еще раз разотрите и добавьте 1 мл воды. Окраска смеси в синий цвет свидетельствует о присутствии железа (III).

Возьмите следующую порцию (примерно 1/5 часть) исходной смеси и прибавьте к ней к ней примерно в два раза больше, чем взяли смеси, фторида натрия. Тщательно перемешайте. Прибавьте к полученной смеси несколько кристаллов тиосульфата натрия, еще раз разотрите. Смесь приобретет светло-синюю окраску. Затем добавьте воды и дайте раствору отстояться в течение 5 минут. На-

блюдайте изменение синей окраски на розовую, свидетельствующую о присутствии кобальта в смеси.

Небольшое количество исходной смеси солей поместите в чистую фарфоровую ступку и добавьте к ней такое же количество диметилглиоксима. Тщательно разотрите смесь, добавьте несколько капель раствора щелочи. Наблюдайте малиново-красную окраску смеси, свидетельствующую о присутствии ионов Ni^{2+} .

Несколько кристаллов исходной смеси поместите в чистую фарфоровую ступку и разотрите ее с таким же количеством тиосульфата натрия. К полученной смеси добавьте несколько кристаллов иодида калия. Наблюдайте появление желтой окраски, доказывающей наличие ионов Pb^{2+} .

Несколько кристаллов исходной смеси поместите в чистую фарфоровую ступку и добавьте такое же количество фторида натрия. Разотрите полученную смесь. Добавьте к смеси несколько кристаллов гидросульфата калия и воды и перемешайте. После этого добавьте $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, перемешайте еще раз и добавьте примерно 1 мл воды. Наблюдайте появление фиолетово-вишневой окраски свидетельствующей о присутствии комплексного соединения меди (II).

Вопросы и задания:

- 1) *Опишите наблюдаемое.*
- 2) *Напишите уравнения реакций.*
- 3) *Сравните схемы проведения совместного определения ионов в опытах 9 и 12. Объясните отличия.*
- 4) *Предложите собственную схему определения всех этих ионов в смеси.*

8.2.5. Что должен представить студент преподавателю для сдачи работы

4. Ответы на вопросы к опытам.
5. Таблицу 8.1 с описанием наблюдений и уравнениями реакций.
6. Схему определения ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} при их совместном присутствии.

8.3. Задачи:

- 1) Предложите схему анализа смеси соединений Cu (II), Pb (II), Ni (II).
- 2) Предложите схему анализа смеси соединений Cu (II), Fe (II), Ni (II).
- 3) Предложите схему анализа смеси соединений Cu (II), Fe (II), Co (II).
- 4) Как можно устранить мешающее влияние ионов Fe^{2+} при определении ионов Co^{2+} и Ni^{2+} при их совместном присутствии?
- 5) Как можно определить Ni (II) в присутствии Cu (II)?

Глава 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

9.1. Теоретическая часть

При контакте металла M с раствором его соли, диссоциирующей с образованием ионов M^{z+} , часть этих ионов разряжается на металле или, наоборот, имеет место растворение металла и переход ионов в раствор. В результате на границе металл/раствор (электроде) происходит разделение зарядов: поверхность металла приобретает некоторый заряд, и аналогичный заряд противоположного знака возникает в приповерхностном слое раствора. Кроме того, на поверхности металла может происходить ориентированная адсорбция дипольных молекул растворителя. Указанные выше процессы приводят к установлению равновесия:



при котором скорости реакций разряда ионов металла и ионизации атомов металла уравниваются. Следствием установления данного равновесия является возникновение разности электрических потенциалов (гальвани-потенциала, $\Delta_p^M \varphi$) между металлом и раствором.

Равновесие (9.1) означает, что электрохимические потенциалы ионов M^{z+} в растворе и в кристаллической решетке металла одинаковы, т.е.

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}^M = \bar{\mu}_{M^{z+}}^p \quad (9.2)$$

Электрохимические потенциалы представляют собой сумму химической и электрической составляющих ($\bar{\mu} = \mu + zF\varphi$). Это позволяет записать следующее равенство:

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^p + z_+ F \varphi^p, \quad (9.3)$$

где $\mu_{M^{z+}}^M$ и $\mu_{M^{z+}}^p$ - химические потенциалы ионов M^{z+} в металле и растворе, φ^M и φ^p - электрические потенциалы в металле и растворе, соответственно, z_+ - заряд катиона, F - число Фарадея. Из (9.3) получается выражение для гальвани-потенциала на границе металл/раствор:

$$\Delta_p^M \varphi = \varphi^M - \varphi^p = (\mu_{M^{z+}}^p - \mu_{M^{z+}}^M) / z_+ F. \quad (9.4)$$

Используя известное выражение для химического потенциала ионов в растворе $\mu_{M^{z+}}^p = \mu_{M^{z+}}^{(0)p} + RT \ln a_{M^{z+}}$, а также то, что $\mu_{M^{z+}}^M = \text{const}$, получим:

$$\Delta_p^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}. \quad (9.5)$$

Уравнение (9.5) является частным случаем уравнения Нернста для отдельного гальвани-потенциала. Как видно, гальвани-потенциал отдельного электрода является логарифмической функцией активности, так называемых, потенциал-определяющих ионов. Следует, однако, отметить, что величина отдельного гальвани-потенциала не может быть измерена экспериментально. Экс-

периментальному измерению доступна разность потенциалов **электрохимической (гальванической) цепи**, составленной из, например, исследуемой границы металл/раствор и второй границы, в качестве которой используют **электрод сравнения**. Для сопоставления свойств различных границ раздела металл/раствор в качестве универсального электрода сравнения используется **стандартный водородный электрод**. Последний представляет собой платинированную платину, погруженную в насыщенный молекулярным водородом при давлении 101.3 кПа (1 атм) раствор кислоты с активностью ионов водорода, равной 1. В нем устанавливается равновесие:



Разность потенциалов на концах электрохимической цепи (**э.д.с.**) при условии, что одним из электродов является стандартный водородный электрод, а на другом реализуется реакция (9.1), представляет собой сумму трех слагаемых:

$$E = \Delta_{\text{M}}^{\text{Pt}}\varphi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{p}}\varphi + \Delta_{\text{p}}^{\text{M}}\varphi, \quad (9.7)$$

где $\Delta_{\text{M}}^{\text{Pt}}\varphi$ - гальвани-потенциал на границе между металлами М/Рt (правильно разомкнутая электрохимическая цепь должна заканчиваться одинаковыми металлами), $\Delta_{\text{Pt}}^{\text{p}}\varphi$ - гальвани-потенциал стандартного водородного электрода и $\Delta_{\text{p}}^{\text{M}}\varphi$ - гальвани-потенциал на границе металла М с раствором, содержащим ионы M^{z+} . Учитывая (9.5), а также то, что первые два слагаемых в (9.7) являются постоянными величинами, можно записать:

$$E = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{z_+F} \ln a_{\text{M}^{z+}}. \quad (9.8)$$

Данное уравнение является уравнением Нернста для электрохимической цепи. Величины $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0$ приводятся в справочниках и называются **стандартными потенциалами электродов**. Этим величинам отвечают э.д.с. электрохимических цепей, составленных из электродов М/М^{z+} при $a_{\text{M}^{z+}} = 1$ и стандартного водородного электрода.

С помощью таблицы стандартных потенциалов можно рассчитать э.д.с. **гальванических элементов** (химических источников тока), составленных из разных металлов, находящихся в контакте с растворами своих солей. Рассмотрим, например, гальванический элемент

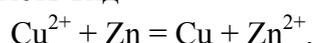


Вертикальные линии означают границы между металлами и между металлами и растворами. Вертикальными пунктирными линиями обозначаются границы между растворами. На таких границах также существует разность электрических потенциалов (**диффузионный потенциал**). Однако, используя солевой мостик, диффузионный потенциал может быть практически полностью элими-

нирован. Это обозначается двумя вертикальными линиями. Легко показать, что э.д.с. приведенного гальванического элемента

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0, \quad (9.9)$$

где $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ В}$ и $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ В}$ - стандартные потенциалы соответствующих электродов. Т.е., $E = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ В}$. Если замкнуть внешнюю цепь, то в гальваническом элементе справа налево потечет ток (электроны будут двигаться в противоположном направлении) и будет осуществляться самопроизвольный процесс ионизации атомов металлического цинка (растворение металла) на левом электроде и разряда ионов меди (осаждение металла) на правом электроде. Суммарная окислительно-восстановительная реакция в гальваническом элементе будет иметь вид

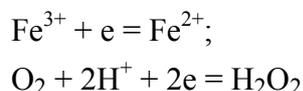


Таким образом, электрохимическим способом можно разделить суммарный окислительно-восстановительный процесс: на одном электроде будет протекать процесс окисления, а на другом – восстановления.

Реакции (9.1) являются частным случаем **окислительно-восстановительных полуреакций**, реализуемых на электродах:



На электродах могут протекать окислительно-восстановительные полуреакции, в которых основная роль металла сводится к переносу электронов от одних частиц к другим. В качестве примера можно привести



и многие другие. Соответствующие уравнения Нернста для приведенных реакций имеют вид:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (9.11)$$

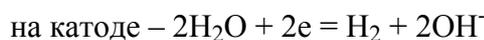
$$E = E_{\text{O}_2+2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (9.12)$$

По аналогии с тем, как это было подробно рассмотрено для реакций типа (9.1), в справочных таблицах приводятся **стандартные окислительно-восстановительные потенциалы** многих (более 500) полуреакций. С их помощью можно рассчитывать э.д.с. электрохимических цепей и предсказывать направление суммарных окислительно-восстановительных процессов. Для этого используется известная из термодинамики связь величин э.д.с., E , со свободной энергией соответствующей окислительно-восстановительной реакции, $\Delta_r G^0$, и константой ее равновесия, K_p :

$$\Delta_r G^0 = -nFE = -RT \ln K_p. \quad (9.13)$$

Положительное значение э.д.с. (стандартный потенциал полуреакции на правом электроде минус стандартный потенциал полуреакции на левом электроде) означает, что свободная энергия процесса отрицательна и окислительно-восстановительная реакция возможна. Т.е., если замкнуть внешнюю цепь, то на левом электроде пойдет процесс окисления, и освобождающиеся при этом электроны будут по внешней цепи перетекать направо и участвовать в процессе восстановления на правом электроде. Если рассчитанная э.д.с. отрицательна, то описанный выше процесс невозможен (возможен противоположный процесс).

Используя электрохимическую цепь, можно проводить не только самопроизвольные окислительно-восстановительные процессы, но и противоположные процессы путем пропускания через нее электрического тока от внешнего источника (**электролиз**). Одним из примеров является широко используемый на практике электролиз воды с образованием водорода и кислорода:



Какие именно электрохимические процессы будут протекать на электродах при электролизе, определяется значениями электродных потенциалов соответствующих полуреакций. При пропускании тока от внешнего источника на катоде будут восстанавливаться вещества, имеющие наибольший электродный потенциал, а на аноде окисляться те, которые характеризуются наименьшим электродным потенциалом.

9.1.1 Вопросы по теме

1. *Что такое гальвани-потенциал, электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, э.д.с.?*
2. *Что такое гальванический элемент?*
3. *Как зависит электродный потенциал от концентрации?*
4. *Что такое электролиз*

9.2. Работа 1. Свойства металлов в зависимости от их положения в ряду напряжений.

9.2.1. Цель работы

Изучить вопросы, связанные с изменением свойств металлов в зависимости от их положения в ряду напряжений. Стандартные электродные потенциалы металлов и водорода, расположенные в порядке их возрастания, составляют **ряд стандартных электродных потенциалов металлов**, или электрохимический

ряд напряжений металлов. Некоторые значения стандартных электродных потенциалов металлов⁹ в порядке их возрастания приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1.

$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$	$E^{\circ}, \text{В}$
$K^{+} + e^{-} \rightleftharpoons K$	-2,92
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	-1,66
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$	0
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,34
$Ag^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0,80

Положение металла в ряду напряжений характеризует его способность к окислительно-восстановительным взаимодействиям в водных растворах при стандартных условиях, а именно:

1. металлы, имеющие значения потенциалов меньше чем у водорода, *могут* растворяться с выделением водорода в кислотах-неокислителях. (HCl, разбавленная H₂SO₄);
2. металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, могут вытеснять металлы с большим значением электродного потенциала из растворов их солей.
3. металлы, имеющие электродный потенциал меньше, чем потенциал реакции



в стандартных условиях *могут* растворяться в воде с выделением водорода.

Что касается последнего утверждения, оно справедливо только тогда, когда в результате взаимодействия металла с водой образуются растворимые в воде гидроксиды. В противном случае тонкая пленка нерастворимого оксида или гидроксида, образующаяся на поверхности металла, препятствует его дальнейшему взаимодействию с водой. Химическая инертность поверхностного слоя иногда повышается под действием концентрированных окисляющих кислот (конц. H₂SO₄ или HNO₃), после чего металлы переходят в пассивное состояние и перестают вытеснять водород даже из растворов кислот-неокислителей.

В присутствии щелочи некоторые нерастворимые гидроксиды превращаются в растворимые гидроксокомплексы, например:



и процесс взаимодействия металлов с водой идет с измеримой скоростью.

⁹ Все потенциалы относятся к процессу (9.1).

Кроме того, активирующим действием для оксидных пленок обладает ион Cl^- , который изоморфен иону O^{2-} и способен замещать последний в кристаллической решетке.

9.2.2. Реактивы:

Кристаллические вещества: Zn, Al, Fe, Pb, Cu

Растворы: 65% HNO_3 , 1 М HCl , H_2SO_4 , KOH (NaOH), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , FeSO_4 , SnSO_4 , PbSO_4 , CuSO_4 , AgNO_3 , CuCl_2

9.2.3. Оборудование

Пробирки, штативы, наждачная бумага.

9.2.4. Порядок выполнения эксперимента

Опыт 1. Химические свойства металлов

1.1. Взаимодействие металлов с кислотой

Налейте в 5 пробирок по 2–3 мл 1 М HCl и поместите в них пластинки цинка, алюминия, железа, свинца, меди, предварительно очищенные наждачной бумагой. Результаты наблюдений занесите в табл. 9.2.

1.2. Взаимодействие металлов с водой

В другие 5 пробирок налейте по 2–3 мл дистиллированной воды и поместите в них пластинки цинка, алюминия, железа, свинца, меди, предварительно очищенные наждачной бумагой. Отметьте изменения в пробирке сразу после внесения металлов и через некоторое время. Результаты занесите в табл. 9.2.

1.3. Взаимодействие металлов с водой в присутствии щелочи

Налейте в 5 пробирок по 1 мл дистиллированной воды и 1 мл 1 М KOH и поместите в них пластинки цинка, алюминия, железа, свинца и меди, предварительно очищенные наждачной бумагой. Отметьте изменения в пробирке сразу после внесения металлов и через некоторое время. Результаты занесите в табл. 9.2.

Вопросы и задания:

1. *Опишите наблюдаемое*
2. *Объясните результаты наблюдений с помощью ряда электродных потенциалов металлов.*
3. *Напишите уравнения реакций*

Таблица 9.2.

	Al	Zn	Fe	Pb	Cu
1М HCl					
H ₂ O					
H ₂ O +KOH					

Опыт 2. Сопоставление восстановительных свойств металлов

2.1. Взаимодействие растворов солей с алюминием

Налейте в отдельные пробирки по 2–3 мл 1 М растворимых солей алюминия, цинка, железа (II), олова (II), свинца (II), меди (II), серебра и поместите в каждую из них предварительно зачищенные наждачной бумагой пластинки алюминия. Занесите результаты наблюдений в таблицу 9.3.

2.2. Взаимодействие растворов солей с цинком

В пробирки с 2–3 мл 1 М растворов солей алюминия, цинка, железа(II), олова (II), свинца (II), меди (II), серебра поместите предварительно зачищенные наждачной бумагой пластинки цинка. Занесите результаты наблюдений в таблицу 9.3.

2.3. Взаимодействие растворов солей с железом

Аналогичный опыт проведите с железом. Результаты наблюдений занесите в таблицу 9.3.

2.4. Взаимодействие растворов солей со свинцом

Возьмите те же растворы солей и свинец. Повторите опыт. Результаты наблюдений занесите в таблицу 9.3.

2.5. Взаимодействие растворов солей с медью

Повторите опыт с медью. Результаты наблюдений занесите в таблицу 9.3.

Таблица 9.3.

	Al	Zn	Fe	Pb	Cu
Al ³⁺					
Zn ²⁺					
Fe ²⁺					
Sn ²⁺					
Pb ²⁺					
Cu ²⁺					
Ag ⁺					

Вопросы и задания:

- 1. Объясните наблюдаемые в таблице 9.3 результаты.*
- 2. Напишите уравнения реакций.*
- 3. На основании экспериментальных результатов, расположите металлы в ряд таким образом, чтобы каждый предыдущий вытеснял последующие из их растворов.*
- 4. В полученном ряду над каждым из металлов напишите табличные*

Опыт 3. Формирование защитной оксидной пленки на железе (пассивирование железа).

Возьмите 2 проволочки железа примерно одинаковой длины.

Одну проволочку протрите наждачной бумагой.

Другую опустите на 1–2 минуты в концентрированную азотную кислоту, после чего промойте дистиллированной водой.

Налейте в две пробирки по 1 мл 1 М раствора серной кислоты и внесите в них предварительно подготовленные проволочки.

Вопросы и задания:

1. *Опишите наблюдаемое.*
2. *Взаимодействует ли железо с концентрированной азотной кислотой?*
3. *Отличается ли поведение железных проволочек в разных пробирках с раствором H_2SO_4 ?*
4. *Напишите уравнения реакций.*

Опыт 4. Влияние ионов Cl^- на разрушение защитной оксидной пленки

Возьмите 2 кусочка алюминиевой фольги примерно одинакового размера. Опустите одну из них в 1 М раствор $CuCl_2$, а другую в 1 М $CuSO_4$.

Вопросы и задания:

1. *Опишите наблюдаемое. Отличается ли поведение алюминиевых пластинок в растворах $CuCl_2$ и $CuSO_4$? Если да, то почему?*
2. *Напишите уравнения реакций*

9.2.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы

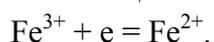
1. Описание наблюдений
2. Заполненные таблицы 9.2 и 9.3.
3. Ответы на вопросы к опытам.
4. Уравнения реакций

9.3. Работа 2. Определение э.д.с. Зависимость электродных потенциалов от концентрации и рН растворов.

9.3.1. Цель работы

Практическое освоение методов определения э.д.с. электрохимических цепей и зависимости э.д.с. от концентрации и рН растворов.

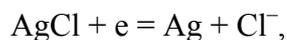
Зависимость потенциала электрохимической реакции:



от концентрации растворов электролитов, помещенных в электрохимическую ячейку, описывается уравнением Нернста:

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (9.14)$$

Для определения этой зависимости в настоящей работе собирается гальваническая ячейка, в которой вместо водородного электрода, в качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный электрод. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую AgCl, и помещенную в насыщенный раствор KCl. На границе раздела металл – раствор хлорсеребряного электрода протекает электрохимическая реакция:



электродный потенциал которой в насыщенном растворе KCl равен 0,22 В относительно стандартного водородного электрода. Значение этого потенциала учитывается при определении электродного потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Из уравнения (9.14) видно, что удаление ионов Fe^{3+} из раствора приводит к уменьшению электродного потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Это происходит в случае присутствия в системе лиганда, который образует более устойчивое комплексное соединение с ионами Fe^{3+} , чем с Fe^{2+} . Таким лигандом является, например, ион CN^- , который с железом (III) образует комплексный ион $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ с константой устойчивости $\beta = 10^{44}$, а с железом (II) комплексный ион $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ с $\beta = 10^{37}$. Эффект различной устойчивости комплексных соединений железа (III) и железа (II) с ионом CN^- довольно велик — он изменяет E^0 с 0,77 В до 0,36 В.

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{\beta_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{\beta_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 0,36 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$$

Зависимость электродного потенциала от pH изучается в настоящей работе на примере реакции разложения пероксида водорода. Для этого измеряется э.д.с. электрохимического элемента, составленного из электрода сравнения (хлорсеребряный электрод) и платинового электрода. Платиновый электрод играет роль проводника электронов и одновременно является катализатором реакции разложения пероксида водорода.

9.3.2. Реактивы:

Растворы: 5% H_2O_2 ; 6М KOH; 1 М H_2SO_4 , KOH, FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

9.3.3. Оборудование.

Стакан на 100 мл, цилиндры на 10 и 25 мл, анализатор ЭКСПЕРТ 001 –1, платиновый электрод, хлорсеребряный электрод, pH-метр

9.3.4. Порядок выполнения работы

Опыт 5. Изучение зависимости электродного потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ от концентрации.

Приготовьте в 5 стаканах смеси растворов солей Fe (II) и Fe (III) в соотношениях, данных в таблице 9.4.

Измерьте э.д.с. с помощью прибора Эксперт-001. Electroдами служат платиновый и хлорсеребряный.

Результаты занесите в таблицу 9.4.

Таблица 9.4.

Раствор соли Fe (II)	Раствор соли Fe (III)	$[Fe^{3+}]$ $[Fe^{2+}]$	э.д.с.эксп (показания прибора)	э.д.с.эксп. (пересчитанное на вод электрод)	$\square E_{теор.}$ (рассчитанное по уравнению 9.14)
10 мл 1 М	10 мл 1 М				
10 мл 1 М	10 мл 0,1 М				
10 мл 0,1 М	10 мл 1 М				
10 мл 0,1 М	10 мл 0,1 М				
10 мл 1 М $K_4[Fe(CN)_6]$	10 мл 1 М $K_3[Fe(CN)_6]$				

Вопросы и задания:

1. Пересчитайте измеренные в эксперименте э.д.с. на водородный электрод. Для этого к показаниям прибора прибавьте потенциал хлорсеребряного электрода $E^0 = +0,22$ В. Результаты занесите в таблицу 9.4.
2. Рассчитайте по уравнению Нернста (9.14) теоретическое значение электродного потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+} для всех растворов. Результаты занесите в таблицу 9.4.
3. Сравните, пересчитанные на водородный электрод экспериментальные значения э.д.с., с рассчитанными $\square E$ по уравнению Нернста.
4. Сделайте вывод о соответствии теоретических и экспериментальных результатов.

Опыт 6. Изучение зависимости электродного (окислительно-восстановительного) потенциала пероксида водорода от pH.

Возьмите 5 стаканчиков на 50 мл.

В первый стакан налейте мерным цилиндром 5 мл 5% раствора H_2O_2 и 20 мл дистиллированной воды, перемешайте. Измерьте pH полученного раствора. Результат занесите в таблицу 9.5.

Поместите в стакан платиновый и хлорсеребряный электрод сравнения, подсоединенные к анализатору ЭКСПЕРТ 001-1. Измерьте значение э.д.с. и внесите результат в таблицу 9.5.

После измерения э.д.с. тщательно ополосните электроды в стакане с дистиллированной водой, не вынимая их из штатива, и затем промокните фильтровальной бумагой.

Во второй стакан отмерьте цилиндром 5 мл 5% H_2O_2 , прилейте 5 мл 1 М H_2SO_4 и добавьте 15 мл дистиллированной воды. Измерьте рН раствора. Занесите результат в таблицу 9.5.

Измерьте значение э.д.с. с помощью 2-х электродов и анализатора ЭКСПЕРТ 001-1 и занесите результаты в таблицу 9.5.

Промойте и осушите электроды.

В третий стакан внесите то же количество 5% H_2O_2 и 20 мл H_2SO_4 . Измерьте рН раствора и э.д.с.

В четвертый стакан налейте 5 мл 5% H_2O_2 , 5 мл 1 М КОН и 15 мл дистиллированной воды. Измерьте рН раствора. Занесите результат в таблицу 9.5.

С помощью анализатора ЭКСПЕРТ 001-1 измерьте э.д.с. и занесите результаты в таблицу 9.5.

В пятый стакан отмерьте 5 мл 5% H_2O_2 и 20 мл КОН. Измерьте рН раствора и э.д.с.

Таблица 9.5

$V(\text{H}_2\text{O}_2)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	V кислоты или щелочи., мл	рН	э.д.с. _{эксп.} мВ (показания прибора)	$E_{\text{эксп.}}$ мВ (пересчитан- ные на вод. электрод)
5	20	-			
5	15	5 (H_2SO_4)			
5	–	20 (H_2SO_4)			
5	15	5 (КОН)			
5	–	20 (КОН)			

Вопросы и задания:

1. Пересчитайте измеренные в эксперименте э.д.с. на водородный электрод. Для этого к показаниям прибора прибавьте потенциал хлорсеребряного электрода $E^0 = +0,22 \text{ В}$. Результаты занесите в таблицу 9.5.
2. По полученным данным построите график зависимости E от рН.
3. Определите по графику электродный потенциал пероксида водорода при рН = 0, сравните его с табличным значением стандартного электродного потенциала и объясните отличия.

9.3.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы

1. Заполненные таблицы и график
2. Теоретические расчеты э.д.с.
3. Ответы на вопросы

9.4. Работа 3 Электролиз

9.4.1. Цель работы

Практически изучить и теоретически проанализировать вопросы, связанные с электролизом водных растворов солей.

В настоящей работе изучаются процессы электролиза растворов CuSO_4 и KI . Прибор для электролиза (электролизер) представляет собой U-образный сосуд с раствором электролита, в который погружено два графитовых электрода, один из которых (катод) присоединен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а другой (анод) — к положительному. Использование графитовых электродов в процессе электролиза обусловлено тем, что они не претерпевают превращений в ходе электрохимических реакций (так называемые инертные электроды).

Руководствуясь таблицей стандартных электродных потенциалов можно сказать, что при электролизе раствора CuSO_4 катион меди, имеющий стандартный электродный потенциал $+0,34$ В (больше, чем стандартный потенциал воды $-0,83$ В) восстанавливается и выделяется на катоде в виде металла.

Катион калия, с малой величиной стандартного электродного потенциала $-2,92$ В при электролизе раствора KI восстанавливаться на катоде не может. Вместо него на катоде разряжаются молекулы воды (реакция 6.10) и выделяется водород.

При электролизе CuSO_4 более выгодным анодным процессом с точки зрения электродных потенциалов оказывается процесс окисления молекул воды, а не анионов SO_4^{2-} ($E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,01$ В, $E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23$ В).

При электролизе KI на аноде окисляются иодид ионы и выделяется свободный иод ($E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0,53$ В, $E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23$ В).

9.4.2. Реактивы

Растворы: 1 М CuSO_4 , KI , крахмал, 1% уротропин.

Индикаторы: фенолфталеин.

9.4.3. Оборудование

Электролизер, прибор для определения атомной массы, электроды графитовые, провода, пробирки.

9.4.4. Порядок проведения работы

Опыт 6. Электролиз CuSO_4

Налейте в электролизер 1 М раствор сульфата меди. Опустите в раствор графитовые электроды и пропускайте через раствор постоянный ток (от 24 В) в течение 15 минут.

Вопросы и задания:

1. *Опишите наблюдаемые эффекты.*
2. *Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.*

Опыт 7. Электролиз раствора KI

В электролизер с раствором 1М KI опустите графитовые электроды, подсоединенные к источнику постоянного тока (напряжение 24 В). Добавьте в прикатодное пространство фенолфталеин, а в прианодное – несколько капель крахмала. Проводите электролиз до видимых изменений в растворе.

По окончании опыта анод промойте раствором тиосульфата натрия, а затем дистиллированной водой.

Вопросы и задания:

1. *Опишите наблюдаемые эффекты.*
2. *Объясните, почему изменяется окраска раствора в прикатодном и прианодном пространстве.*
3. *Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.*

9.4.5. Что должен предоставить студент преподавателю для сдачи работы

4.3. Описание наблюдений в выполненных опытах

4.4. Ответы на вопросы к опытам.

4.5. Уравнения реакций

9.5. Задачи

1. Составьте электрохимическую цепь для измерения стандартного электродного потенциала свинца.
2. Изобразите схему цинково-оловянного гальванического элемента и рассчитайте его э. д. с. при концентрациях: $[\text{Zn}^{2+}] = 0,01\text{M}$, $[\text{Sn}^{2+}] = 0,1\text{M}$.
3. Рассчитайте величину электродного потенциала цинка
 - а) в 0,01 М растворе сульфата цинка,
 - б) в насыщенном растворе гидроксида цинка

Напишите реакции, протекающие при электролизе растворов Na_2SO_4 и CuBr_2

Глава 10. ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица

Давление водяного пара при различных температурах

Температура, °С	Давление водяного пара, Па	Температура, °С	Давление водяного пара, Па	Температура, °С	Давление водяного пара, Па
1	656	11	1312	21	2486
2	705	12	1402	22	2643
3	757	13	1450	23	2809
4	813	14	1598	24	2983
5	872	15	1705	25	3167
6	934	16	1817	26	3360
7	1001	17	1937	27	3564
8	1073	18	2063	28	3779
9	1148	19	2197	29	4004
10	1228	20	2338	30	4241