Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Естественные и математические науки»

ХИМИЯ

Методические указания к лабораторным занятиям
для студентов направлений

15.03.02 «Технологические машины и оборудование»
15.03.05 «Конструкторско-технологическоеобеспечение машиностроительных производств»
23.03.01 «Нефтегазовое дело»
29.03.05 «Конструирование изделий легкой промышленности»

очной и заочной формы обучения

Энгельс 2023

ОБЩАЯ ХИМИЯ

ВЕДЕНИЕ

Химия, как научная образовательная система знаний, во все времена входила в состав фундамента научного миропонимания и направлена на познание фундаментальных законов природы, которые характеризуют научную химическую картину мира. ***Материя*** – философское понятие для обозначения объективной реальности, существующей независимо от сознания человека и данной ему в ощущениях.

Известны две физические формы существования материи – ***вещество и поле***.

Вещество – материальное образование, состоящее из частиц, имеющих собственную массу, т.е. это материя на разных стадиях ее организации: элементарные частицы – ядра атомов – атомы – молекулы – атомные, ионные или молекулярные агрегации (твердые тела, жидкости, газы) и т.д.

Поле – материальная среда, посредством которой осуществляется взаимодействие между частицами вещества или отдельными телами. Например, гравитационное, электромагнитное поля, поле ядерных сил. Основной характеристикой этой формы материи является ***энергия***.

Основным свойством материи, способом ее существования является ***движение***. Количественной мерой движения материи служит ***энергия***. Между массой и энергией существует взаимосвязь, количественно выражаемая уравнением Эйнштейна: $E = m \cdot c^2$, где E – энергия, m – масса, c – скорость света в вакууме.

Формы движения взаимосвязаны и взаимопревращаемы между собой. Например, атомы могут образовывать молекулы, молекулы, разрушаясь, образуют атомы. Формы движения материи изучают разные естественные науки: химия, физика, биология и др. Формы движения могут переходить друг в друга. Например, химическая форма – в электрическую и т.д.

Химия изучает химическую форму движения материи, под которой понимают ***качественное изменение веществ,*** т.е. превращение одних веществ в другие. При химических процессах происходит обмен между атомами, разрушение одних связей и возникновение других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами.

Таким образом, химия – это наука, изучающая состав, строение, свойства веществ, их превращения и явления, сопровождающие эти превращения.

Современная химия – это разветвленная система многих наук: общей химии, электрохимии, биохимии и т.д.

Общая химия изучает общие законы и концепции химии, включая периодический закон, теорию химической связи, основные закономерности химических процессов, учение о растворах, окислительно-восстановительные реакции (ОВР) и пр.

Лабораторные работы являются неотъемлемой частью курса общей химии, одним из важнейших звеньев учебно-педагогического процесса. При

изучении химии как науки, основанной на эксперименте, выполнение лабораторных работ – обязательный элемент учебного процесса. Выполнение лабораторных работ укрепляет знания в данной области, развивает у студентов экспериментаторские навыки и самостоятельность. Приступая к выполнению лабораторной работы, необходимо изучить основные теоретические положения по изучаемой теме, представлять цель и план проведения работы, принять меры предосторожности.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Лабораторные работы по химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. За каждым студентом на время работы закрепляют место на рабочем столе. В процессе работы необходимо содержать рабочее место в порядке и чистоте. Запрещается класть на стол портфели, книги, свертки т.п., а по окончанию работы необходимо убрать рабочее место и тщательно вымыть химическую посуду.

В химической лаборатории нужно особенно строго соблюдать правила техники безопасности, с которыми каждый должен хорошо ознакомиться в первый же день работы. Нарушение их может привести к несчастным случаям.

При нагревании нельзя держать пробирки отверстием к себе или работающему рядом, нельзя наклоняться над отверстием сосуда, в котором протекает реакция.

Испытывать газы на запах нужно осторожно: пробирку следует держать в левой руке так, чтобы отверстие находилось ниже уровня носа, и правой рукой направлять к себе слабый поток воздуха. Каждый студент должен знать, где в лаборатории находится аптечка, простейшие средства огнетушения (вода, песок, кошма (одеяло), огнетушитель).

При выполнении лабораторной работы необходимо записать в рабочий дневник тему работы, указать цель опыта, сформулировать его теоретическое обоснование, записать наблюдения, уравнения протекающих реакций, сделать выводы.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. К любой работе следует приступать только тогда, когда все этапы ее известны и не вызывают сомнений.
2. Работать в химической лаборатории нужно аккуратно, без спешки. На рабочем столе должны находиться только необходимые приборы и рабочий дневник.
3. Для защиты одежды от действия химических реактивов необходимо работать в халате.
4. Все опыты с ядовитыми веществами, концентрированными кислотами, летучими и едкими веществами проводить только в вытяжном шкафу, открыв дверцу шкафа на 1/3.
5. Не следует пользоваться реактивами, если они хранятся в посуде без этикеток.

6. Нельзя выливать в раковину остатки кислот, щелочей и огнеопасных веществ: их нужно сливать в специально предназначенные для этого склянки, находящиеся в вытяжном шкафу.
7. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями, при помешивании.
8. Запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок или электрических приборов.
9. Нельзя выбрасывать в раковину непрореагировавшие остатки металлов.
10. Горячие жидкости нельзя выливать в тонкостенную посуду.
11. Во избежание ранения осколками стекла следует соблюдать меры предосторожности при работе со стеклянной посудой.
12. Не допускать попадания кислоты или щелочи на руки! При попадании кислоты на кожу обожженное место промойте большим количеством проточной воды, а затем обработайте разбавленным раствором (1-3%-ным) бикарбоната натрия. При попадании щелочи на кожу вначале также промойте проточной водой, а затем разбавленным раствором (3 %-ным) уксусной или борной кислоты.
13. При термическом ожоге кожу следует обмыть спиртом, а затем смазать мазью от ожогов.
14. При попадании реактивов в глаза следует промыть их струей воды и обратиться к врачу.
15. При отравлении газами необходимо обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

Пренебрежение требованиями техники безопасности в работе может привести к несчастным случаям, жертвами которых часто становятся не сами нарушители, а их товарищи по работе. Все работающие в лаборатории должны уметь оказывать первую помощь при ожогах и отравлениях.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Перед каждой лабораторной работой следует изучить относящийся к ней теоретический материал.
2. Начинать опыт, только внимательно прочитав полное описание работы и уяснив порядок ее выполнения.
3. Лабораторные работы выполняются индивидуально, за исключением тех, которые по указанию преподавателя проводятся группами.
4. Не следует брать реактивы в большем количестве, чем требуется для опыта.
5. Неизрасходованные или взятые в избытке реактивы нельзя возвращать обратно в склянки, их надо сдавать лаборанту.
6. Не уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место. Принять за правило: каждый предмет или реактив возвращать на место немедленно после использования.
7. Все работы с концентрированными кислотами и щелочами проводить только под тягой и не переносить их на свое рабочее место.

8. Не путать пробки от склянок, а также шпатели, лопатки, пипетки для взятия реактивов.
9. Бумагу, отходы твердых веществ следует бросать в урну или в банки.
10. Соблюдать в лаборатории тишину.
11. Обязательно вести запись проведенных лабораторных работ. Пока выполненный опыт не записан, не переходить к следующему.

ВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

В журнал заносят все наблюдения, уравнения реакций, вычисления, выводы, а также ответы на вопросы и решение задач. Не следует вести записи на отдельных листках, т.к. они могут потеряться; кроме того это приучает к неряшливости. Конспект лабораторной работы записывают по следующей схеме:

1. Дата.
2. Название лабораторной работы и ее номер по порядку.
3. Цель работы. Основные теоретические положения, формулы.
4. Название опыта и его номер. Уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, графики, таблицы.
5. Расчеты.
6. Выводы.

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА ПО ОБЪЕМУ ВЫТЕСНЕННОГО ВОДОРОДА

Цель работы: определить эквивалентную массу неизвестного металла по объему вытесненного водорода.

Основные понятия

Химическим ***эквивалентом элемента*** (Э) называется такое количество его, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Молярная масса эквивалента вещества ($M_{ЭК}$(В)) – это масса одного моля эквивалента этого вещества, выражается в кг/моль или г/моль.

Молярная масса эквивалента водорода равна 1 г/моль, кислорода – 8 г/моль. Молярная масса эквивалента элемента с переменной степенью окисления имеет несколько значений.

Например: молярная масса эквивалента меди в CuO $M_{ЭК}(Cu) = \frac{64}{2} = 32$ г/моль, и в Cu_2O $M_{ЭК}(Cu) = \frac{64}{1} = 64$ г/моль.

Молярная масса эквивалентов сложных веществ рассчитывается по следующим формулам: $M_{ЭК}$(оксида) = $M_{ЭК}$(элемента) + $M_{ЭК}$(кислорода) Например: молярная масса оксида железа (III) Fe_2O_3:

$M_{ЭК}(Fe_2O_3) = M_{ЭК}(Fe) + M_{ЭК}(\text{кислорода}) = \frac{56}{3} + 8 = 26{,}7$ г/моль.

$$M_{ЭК}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{n(H^+)}$$

где, М(кислоты) – молярная масса кислоты, $n(H^+)$ – число замещенных ионов водорода, участвующих в данной реакции (основность кислоты). Например, в реакциях:

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$

$Э(H_3PO_4) = 1$ $M_{ЭК}(H_3PO_4) = 98$ г/моль

$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$

$Э(H_3PO_4) = \frac{1}{2}$ $M_{ЭК}(H_3PO_4) = \frac{98}{2} = 49$ г/моль

$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$

$Э(H_3PO_4) = \frac{1}{3}$ $M_{ЭК}(H_3PO_4) = \frac{98}{3} = 32{,}7$г/моль

$$M_{ЭК}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{n(OH^-)}$$

где М(основания) – молярная масса основания, $n(OH^-)$ – число гидроксильных групп основания, замещенных в данной реакции.

Например, в реакциях:

$Ba(OH)_2 + HCl = BaOHCl + H_2O$

$Э(Ba(OH)_2) = 1$ $M_{ЭК}(Ba(OH)_2) = 171$ г/моль

$Ba(OH)_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O$

$Э(Ba(OH)_2) = \frac{1}{2}$ $M_{ЭК}(Ba(OH)_2) = \frac{171}{2} = 85{,}5$ г/моль

Молярную массу эквивалента соли (МЭК(соли)) рассчитывают по фор-муле

$$M_{ЭК}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{n \cdot B}$$

где n- число ионов металла, В – заряд иона металла. Например:

$M_{ЭК}(Al_2(SO_4)_3) = \frac{M(Al_2(SO_4)_3)}{n(Al^{3+}) \cdot B_{Al}} = \frac{M(Al_2(SO_4)_3)}{2 \cdot 3}$

Молярную массу эквивалента кислой и основной солей определяют исходя из уравнений реакций:

а) $NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$,

$M_{ЭК}(NaHSO_4) = \frac{M_{ЭК}(Na(HSO_4)}{1}$ (замещается один ион H^+)

б) $Fe(OH)_2CH_3COO + 2CH_3COOH = Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O$,

$M_{ЭК}(Fe(OH)_2CH_3COO) = \frac{M_{ЭК}(Fe(OH)_2CH_3COO)}{2}$ (замещаются два иона OH^-)

в) $FeOH(CH_3COO)_2 + 3HCl = FeCl_3 + 2CH_3COOH + H_2O$,

$M_{ЭК}(FeOH(CH_3COO)_2) = \frac{M_{ЭК}(FeOH(CH_3COO)_2)}{3}$ (OH^- и два иона CH_3COO^- замещены на три хлорид иона).

В общем случае молярную массу эквивалента любого вещества определяют по формуле:

$$M_{ЭК}(\text{вещества}) = M_{ЭК}(\text{вещества}) \cdot \frac{1}{Э}$$

где $M_{ЭК}$(вещества) – молярная масса вещества, $\frac{1}{Э}$ – фактор эквивалентности, где Э – число замещенных валентностей (или ионов H^+, или OH^- или электронов).

Понятие об эквиваленте имеет большое значение в химии, поскольку с его помощью формулируется один из основных законов химии – ***закон эквивалентов***: массы реагирующих веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ

$$\frac{m_1}{M_{эк}(1)} = \frac{m_2}{M_{эк}(2)}$$

или, если одно из веществ находится в газообразном состоянии,

$$\frac{m_1}{M_{эк}(1)} = \frac{V_2}{V_{эк}(2)}$$

где m_1 и m_2 – массы реагирующих веществ; $M_{ЭК}(1)$ и $M_{ЭК}(2)$ – молярные массы эквивалентов реагирующих веществ; $V_{ЭК}(2)$ – объём эквивалента реагирующего вещества; V_2 – объем реагирующего газообразного вещества (н.у.).

Экспериментально молярная масса эквивалента может быть найдена определением количества водорода, кислорода или другого элемента с известной эквивалентной массой, присоединяющихся к данному элементу или замещающих его в соединениях.

В данной работе производится определение массы химического эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты. При этом измеряют объем водорода и приводят его к нормальным условиям. Пусть навеска металла m, *г*, вытеснила V_0, *мл,* водорода при нормальных условиях. Тогда эквивалентная масса определяется из пропорции:

m, *г*, вытесняет V_0, *л,* H_2 при н.у.

$M_{ЭК}$, *г/моль*, вытесняет 11,2, *л/моль*, при н.у.

$$M_{ЭК} = \frac{m \cdot 11{,}2}{V_0}$$

Для приведения объема вытесненного водорода к нормальным условиям пользуются уравнением

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T}$$

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: барометр, термометр (комнатный). Полоски фильтровальной бумаги, металл (цинк, магний, алюминий), соляная кислота HCl (10%-ный раствор).

Выполнение работы

Прибор для опыта состоит из двух бюреток, B_1 и B_2, наполовину заполненных водой и соединенных внизу резиновой трубкой Т. К одной из бюреток присоединена пробирка П. Перед проведением опыта необходимо проверить прибор на герметичность. Для этого необходимо бюретку плотно закрыть пробкой, соединить с пробиркой и заметить уровень воды в бюретке B_1.

Поднять бюретку B_2 на 15-20 см, закрепить в этом положении и наблюдать в течение 3-5 мин за изменением в ней уровня воды. Если уровень воды в бюретке сначала немного повышается, но потом остается постоянным, то прибор герметичен и можно приступить к работе, вернув бюретку B_2 в такое положение, чтобы вода в обеих бюретках была на одном и том же уровне.

В пробирку налить 5-6 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Получить у лаборанта навеску металла и завернуть ее в небольшую полоску фильтровальной бумаги. Смочив водой часть бумажки, приложить ее к внутренней части пробирки так, чтобы она не касалась кислоты. Плотно закрыть пробирку пробкой. Затем установить бюретку так, чтобы положение воды в ней было точно на одном уровне. Отметить и записать уровень воды в бюретке B_1. Стряхнуть металл в кислоту, наблюдать выделение водорода и вытеснение воды из бюретки. Когда весь металл растворится, дать пробирке остыть до комнатной температуры. Привести положение воды в бюретках к одному уровню, отметить и записать уровень воды в бюретке B_1. Разность двух отсчетов до и после реакции металла с кислотой дает объем выделившегося водорода V_t. Записать показания термометра, барометра и давление водяных паров при температуре опыта.

Форма записи

Навеска металла m, г

Уровень воды в бюретке B_1, мл

до опыта V_1

после опыта V_2

Температура опыта, t ° C

Атмосферное давление $p_{атм}$, мм рт ст.

Давление паров воды $p_в$, мм рт ст, записать из таблицы 1

Таблица 1.

Давление насыщенного водяного пара при различных температурах.

Температура, °С	Давление мм.рт. ст.	Температура, °С	Давление мм.рт. ст.	Температура, °С	Давление мм.рт. ст.
11	9,80	16	13,63	21	18,65
12	10,52	17	14,53	22	19,83
13	11,23	18	15,48	23	21,03
14	11,99	19	16,48	24	22,38
15	12,79	20	17,54	25	23,76

Вычисления

1. Объём выделившегося водорода: $V_t = V_2 - V_1$, мл
2. Абсолютная температура: T =273 + t, К
3. Давление водорода: $p_{H_2} = p_{\text{атм}} - p_{\text{В}}$, мм рт ст.
4. Объем выделившегося водорода, приведенный к нормальным условиям, мл

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot p_{H_2}}{760 \cdot T}$$

5. Перевести полученный объем из мл, в л, и подставить в формулу расчета эквивалентной массы металла

$$M_{\text{ЭК}} = \frac{m \cdot 11{,}2}{V_0}$$

6. Сравнить экспериментальное значение $M_{\text{эк}}$ с теоретическим и рассчитать относительную ошибку опыта (δ) в процентах:

$$\delta = \pm \frac{M_{\text{эк}}(\text{теор}) - M_{\text{эк}}(\text{эксп})}{M_{\text{эк}}(\text{теор})} \cdot 100\%$$

При правильном выполнении работы относительная ошибка опыта не должна превышать ± 5 %.

Вопросы для самопроверки

1. Сколько молекул и какое количество вещества (моль) содержится в 15г оксида азота (II)? Какой объем занимает это число молекул?
2. Каково математическое выражение закона эквивалентов?
3. Как вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента элемента? Сложного вещества?
4. При взаимодействии 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Найдите эквивалентную массу железа, если известно, что эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.
5. Вычислите атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,68 л кислорода (условия нормальные).
6. Определить эквивалент мышьяка, если он образует оксид, в котором содержится 65,2% мышьяка. Напишите формулу этого оксида.

7. Вычислите молярную массу эквивалента, эквивалент и кислотность тригидроксида алюминия, зная, что 1,95 г $Al(OH)_3$ прореагировало с 3,15 г HNO_3. Составьте уравнение реакции.
8. Определите массу оксида двухвалентного металла, которая пошла на реакцию с 5,6 $дм^3$ водорода, если молярная масса эквивалента оксида металла 39,77 г/моль.
9. Хлорид кальция содержит 36% кальция и 64% хлора. Определить эквивалент кальция, зная, что молярная масса эквивалента хлора равна 35,5 г/моль.
10. Вычислить эквиваленты и молярные массы эквивалентов следующих веществ:

    а) H_3PO_4; $Mn(OH)_2$; $FeSO_4$

    б) HCl; $Cr(OH)_3$; $Ca(HCO_3)_2$

    в) H_3AsO_4; $NaOH$; $CaSO_4$

    г) CO_2; $Ca(OH)_2$; $Na_2B_4O_7$

    д) H_3BO_3; $BaCl_2$; NH_4NO_3
11. Определите эквивалент и молярные массы эквивалентов серной кислоты в реакциях:

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

12. Определить эквивалент и эквивалентную массу мышьяка, углерода и селена в соединениях: AsH_3, CH_4, H_2Se. Назвать эти соединения.
13. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислить эквивалентную массу этого металла.
14. Написать уравнения реакций гидроксида алюминия с азотной кислотой, при которых образуются следующие соединения алюминия: а) нитрат дигидроксоалюминия; б) динитрат гидроксоалюминия; в) тринитрат алюминия. Вычислить эквивалент и эквивалентную массу гидроксида алюминия в каждой из этих реакций.
15. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислить эквивалентную массу этого металла.
16. 1,00 г некоторого металла соединяется с 8,89 г брома и с 1,78 г серы. Найти эквивалентные массы брома и металла, зная, что эквивалентная масса серы равна 16,0 г/моль.
17. Эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль, молярная масса атомов меди равна 63,5 г/моль. Эквивалентная масса хлорида меди равна 99,5 г/моль. Какова формула хлорида меди?
18. 1,60 г кальция и 2,16 г цинка вытесняют из кислоты одинаковые количества водорода. Вычислите эквивалентную массу цинка, зная, что эквивалентная масса кальция равна 20,0 г/моль.

19. Сопоставить число молекул, содержащихся в 1г NH_3 и в 1г N_2. В каком случае и во сколько раз число молекул больше?
20. Выразить в граммах массу одной молекулы диоксида серы.
21. Одинаково ли число молекул в 0,001кг H_2 и в 0,001кг O_2? В 1 моль H_2 и в 1 моль O_2? В 1 л H_2 и в 1 л O_2 при одинаковых условиях?
22. Каково соотношение объемов, занимаемых 1 моль O_2 и 1 моль O_3 (условия одинаковые)?
23. Взяты равные массы кислорода, водорода и метана при одинаковых условиях. Найти отношение объемов взятых газов.
24 Масса 200мл ацетилена при нормальных условиях равна 0,232 г. Определить молярную массу ацетилена.
25. Вычислить молярную массу газа, если масса 600 мл его при нормальных условиях равна 1,714 г.
26. Масса 0,001м^3 газа (0 °С, 101,33 кПа) равна 1,25 г. Вычислить: а) молярную массу газа; б) массу одной молекулы газа.
27. Масса 0,001м^3 газа при нормальных условиях равна 0,0021 кг. Определить молярную массу газа и его плотность по воздуху.
28. Плотность этилена по кислороду равна 0,875. Определить молярную массу газа.

***Лабораторная работа* 2**

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Цель работы: определить тепловой эффект реакции нейтрализации

Основные понятия

Энергетические изменения, сопровождающие протекание химических реакций, имеют большое практическое значение. Иногда они даже важнее, чем происходящее при данной реакции образование новых веществ. В качестве примера достаточно вспомнить реакции горения топлива. Поэтому тепловые эффекты реакций уже давно тщательно изучаются. Раздел химии, посвященный количественному изучению тепловых эффектов реакций, получил название ***термохимии***.

При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы, в которой идет эта реакция. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами (*p, T, c* и др.). При изменении параметров меняется и состояние системы. В термодинамике свойства системы рассматриваются при ее равновесном состоянии. Термодинамическое состояние системы называют ***равновесным*** в том случае, когда его термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно (без затрат работы) во времени. Термодинамика изучает возможность или невозможность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов. Но переходы должны осуществляться при термодинамическом равновесии с окружающей средой, т.е. очень медленно, а в идеале – бесконечно медленно.

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния системы, называемых ***характеристическими функциями***. К особенностям характеристических функций относятся их независимость от способа (пути) достижения данного состояния системы, а также зависимость их величин от количества или массы вещества, поэтому их принято относить к 1 моль вещества. Далее мы рассмотрим четыре наиболее используемые в химии характеристические функции – внутреннюю энергию U, энтальпию H, энтропию S и энергию Гиббса G.

При проведении химической реакции изменяется ***внутренняя энергия*** системы U. Внутренняя энергия включает в себя все виды энергии системы (энергию движения и взаимодействия молекул, атомов, ядер и других частиц), внутриядерную и другие виды энергии, кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии ее положения. Как и любая характеристическая функция, внутренняя энергия зависит от агрегатного состояния системы. **Внутренняя энергия представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты**. Внутреннюю энергию измерить нельзя. Однако можно измерить ее изменение ΔU при переходе из одного состояние в другое

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях.

Значение ΔU положительно ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

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

Теплота Q – количественная мера (форма передачи энергии). В виде теплоты энергия более нагретого тела передается менее нагретому телу (перенос вещества при этом не происходит).

Работа A – количественная мера направленного движения частиц, мера энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества под действием тех или иных сил.

В системе СИ теплота и работа измеряются в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж). В литературе встречаются выражения этих величин в калориях (1 кал (термохим.) = 4,184 Дж). Положительными считаются работа ($A > 0$), совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ($Q > 0$), подводимая к системе. В отличие от внутренней энергии, работа и теплота зависят от способа проведения процесса, т.е. являются функциями пути.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + \mathrm{A} \qquad 2.1$$

Согласно выражению (2.1), теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой.

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии: **энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую**.

Работу A можно разделить на два слагаемых: работу расширения $p\Delta V(p = const)$ и другие виды работ $A^{внеш}$ (кроме работы расширения)

$$A = p\Delta V + A^{внеш} \qquad 2.2$$

где p – внешнее давление, ΔV – изменение объема ($\Delta V = V_2 - V_1$), V_2 – объем продуктов реакции, V_1 – объем исходных веществ.

Соответственно, уравнение (2.1) при постоянном давлении запишется в виде

$$Q = \Delta U + A^{внеш} + p\Delta V.$$

Если исключить из рассмотрения электрическую, магнитную и все другие виды работы, кроме работы $p\Delta V$ (при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения), то $A^{внеш} = 0$.

В этом случае уравнение (2.1) запишется

$$Q_p = \Delta U + A^{внеш} + p\Delta V. \qquad 2.3$$

Индекс p указывает на то, что перенос теплоты происходит при постоянном давлении. Подставив $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$, получим

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \qquad 2.4$$

Характеристическая функция

$$U + pV = H \qquad 2.5$$

называется энтальпией системы. Это одна из термодинамических функций, характеризующих систему, находящуюся при постоянном давлении. Подставив уравнение (2.5) в уравнение (2.4), получим

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \qquad 2.6$$

т.е. в случае p=const теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы. Энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль и выражают в кДж/моль.

Всякая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии, чаще всего в виде теплоты. **Количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при химической реакции (при постоянных p и T), называется тепловым эффектом реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения.**

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (см. таблицу 2.1), то тепловой эффект реакции называется **стандартной энтальпией реакции** и обозначается ΔH^o. Вспомним, что стандартным состоянием вещества называется такое его агрегатное состояние,

которое устойчиво при стандартных условиях и обладает наименьшим значением энтальпии.

Таблица 2.1.

Условия стандартного состояния веществ

Состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Простое твердое вещество	Кристаллическое твердое вещество
Простое жидкое вещество	Чистая жидкость
Простое газообразное вещество	Парциальное давление 100 кПа (1 бар) или относительное давление 1. Под относительным давлением понимают отношение давления, выраженного в кило Паскалях (кПа) к 100кПа, т.е. $\overline{p} = p/100 = 0{,}01p$
Простое растворенное вещество	Концентрация 1 моль/л (*для идеального раствора*) Активность 1 моль/л (*для реального раствора*)

Стандартное состояние веществ не зависит от температуры. Тепловой эффект реакции зависит от температуры, поэтому в индексе обычно указывается температура ΔH_T или ΔH_T^o, например ΔH_{298} или ΔH_{298}^o. Зависимость от температуры относительно мала и при приближенных вычислениях в расчет не принимается.

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется ***экзотермической***. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии системы ($\Delta H > 0$), называется ***эндотермической***.

Уравнения процессов, в которых указаны тепловые эффекты, называются термохимическими. Тепловой эффект записывается после уравнения реакции и может быть отнесен или ко всей реакции (измеряется в кДж), или к одному моль любого *i*-того участника реакции (измеряется в кДж/моль), например, для реакции горения термитной смеси

$$8\,Al + 3\,Fe_3O_4 = 9\,Fe + 4\,Al_2O_3 \qquad \Delta H_{298}^o = -3347 \text{ кДж}$$

или $\Delta H_{298}^o = -418{,}4\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\,Al$, или $\Delta H_{298}^o = -1115{,}7\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\,Fe_3O_4$, или $\Delta H_{298}^o = -371{,}9\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\,Fe$, или $\Delta H_{298}^o = -836{,}8\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\,Al_2O_3$.

Чтобы отнести энтальпию реакции к одному моль какого-либо вещества, термохимические уравнения могут иногда иметь дробные коэффициенты:

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3 \qquad \Delta H^o_{298} = -1675{,}7 \text{ кДж}$$

В данном случае тепловой эффект относят к 1 моль Al_2O_3, например: $\Delta H^o_{298} = -1675{,}7$ кДж/моль Al_2O_3.

При составлении термохимических уравнений учитывается состояние участвующих в реакции веществ: твердое (т), жидкое (ж), газообразное (г), кристаллическое (кр), аморфное (а), растворенное (р) и т. д. В случае, если агрегатные состояния веществ для условий реакции очевидны, например O_2, N_2, Al_2O_3 при 298 К, то их обычно не указывают. С термохимическими уравнениями можно оперировать как и с алгебраическими уравнениями.

Любое сложное вещество можно гипотетически или реально синтезировать из соответствующих количеств простых веществ в стандартных условиях, например

$$C_{\text{графит}} + O_{2(\text{г})} = CO_{2(\text{г})},\ \Delta H^o_{298} = -393{,}5 \text{ кДж}, \qquad 2.8$$

$$2K_{(\text{кр})} + 2\,Cr_{(\text{кр})} + 3{,}5\,O_{2(\text{г})} = K_2Cr_2O_{7(\text{кр})} \quad \Delta H^o_{298} = -2033{,}0 \text{ кДж}. \qquad 2.9$$

Простые вещества, участвующие в приведенных реакциях, должны находиться в стандартных (термодинамически наиболее устойчивых) состояниях. При существовании у вещества двух или более аллотропных модификаций стандартным состоянием считается наиболее термодинамически стабильная форма. Например, для углерода известны четыре аллотропных модификации: алмаз, графит, карбин и фуллерен, но наиболее термодинамически устойчив графит.

Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, находящихся в стандартных условиях, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, называют стандартной энтальпией (теплотой) образования $\Delta_f H^o_{298}$.

Изменения энтальпий в реакциях (2.8) и (2.9) есть стандартные энтальпии образования диоксида углерода и дихромата калия, соответственно, тогда как изменение энтальпии в реакции (2.10) не является энтальпией образования углерода, так как в реакции (10) углерод не находится в стандартном состоянии:

$$C_{\text{алмаз}} + O_{2(\text{г})} = CO_{2(\text{г})},\ \Delta H^o_{298} = -393{,}5 \text{ кДж}. \qquad 2.10$$

Энтальпию образования вещества В обозначают $\Delta_f H$ (от англ. formation – образование). Величины энтальпий образования определены с той или иной степенью точности для нескольких тысяч веществ и сведены в таблицы. Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю. За нуль принимается также стандартная энтальпия образования катиона водорода H^+ в водном растворе. ния $\Delta_f H$ для разных соединений могут быть как положительными, так и отрицательными. Дело в том, что процесс образования соединений из элементарных веществ состоит из двух стадий: разложения молекул этих веществ на атомы и последующего соединения этих атомов в новых сочетаниях.

В 1840 году российский ученый Г.И. Гесс экспериментально установил закон, названный его именем: ***тепловой эффект химической реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.***

Большое практическое значение для расчетов тепловых эффектов химических реакций имеют следствия из закона Гесса:

- изменение энтальпии химической реакции не зависит от числа ее промежуточных стадий;
- энтальпия прямой химической реакции равна взятой с противоположным знаком энтальпии обратной реакции;

Так, при образовании 1 моль оксида кальция CaO из простых веществ кальция и кислорода выделяется 635,1 кДж теплоты:

$$Ca\ (к) + ½\ O_2\ (г) = CaO\ (к), \qquad \Delta H = -\ 635{,}1\ кДж.$$

Такое же количество теплоты поглощается при разложении 1 моль оксида кальция на кальций и кислород:

$$CaO(к) = Ca\ (к) + ½\ O_2\ (г), \qquad \Delta H = 635{,}1\ кДж$$

- энтальпия прямой реакции равна сумме энтальпий образования продуктов минус сумма энтальпий образования исходных веществ.

$$\Delta H = \sum H_{кон} - \sum H_{исх}.$$

Тепловой эффект химических реакций измеряют с помощью специальных приборов – калориметров.

Закон Гесса также является частной формой выражения общего закона сохранения энергии. Закон Гесса распространяется не только на химические, но на все процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, – фазовые превращения, растворение, кристаллизацию, испарение и т.д.

Пользуясь законом Гесса, можно определить теплоту реакции нейтрализации. Согласно теории электролитической диссоциации реакция между разбавленными растворами сильной кислоты и сильного основания сводится к образованию воды из H^+ и OH^- ионов независимо от того, какие сильные кислоты или сильные основания были взяты. Поэтому тепловой эффект образования воды будет всегда один и тот же:

$$H^+ + OH^- = H_2O, \qquad \Delta H_{обр} = -\ 56{,}9\ кДж/моль.$$

Тепловой эффект обратной реакции – диссоциации воды на H^+ и OH^- ионы – равен теплоте нейтрализации, взятой с обратным знаком.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: технохимические весы, два стеклянных стакана вместимостью 300 и 100 мл, корковая пробка диаметром 50-60 мм, термометр (точность до 0,1 ^oC), 25 мл 1 М HCl, 25 мл 1 М NaOH.

Выполнение работы

Работа проводится в упрощенном калориметре, который состоит из двух стаканов: внешнего, вместимостью 300 мл, и внутреннего, вместимостью 100 мл, корковой пробки и термометра с ценой деления 0,1°С. Внутренний стакан помещается на корковую пробку для уменьшения теплоотдачи.

Внутренний стакан калориметра взвесить с точностью до 0,1 г, обозначить эту массу m_1. Затем налить в него из бюретки 25 мл 1М раствора соляной кислоты и поместить стакан обратно в калориметр. В другой сухой стакан налить из бюретки 25 мл 1М раствора щелочи. Измерить температуру раствора кислоты с точностью до 0,1 °С. Температуру раствора щелочи можно не измерять, так как оба раствора хранятся в одних условиях и имеют одну и ту же температуру.

Не вынимая из раствора кислоты термометр, быстро вылить раствор щелочи в кислоту. Осторожно перемешать раствор термометром, наблюдая за изменением температуры. Когда повышение температуры прекратится, отметить максимальную температуру раствора.

Когда раствор охладится до комнатной температуры, взвесить внутренний стакан калориметра с раствором с точностью до 0,1 г, обозначить эту массу m_2.

Форма записи

Масса внутреннего стакана m_1, г
Объем раствора щелочи, $V_щ$, мл
Объем раствора кислоты, $V_к$, мл
Концентрация килоты $C_к$, моль/л
Концентрация щелочи $C_щ$, моль/л
Начальная температура раствора t_1, °С
Конечная температура раствора t_2, °С
Масса внутреннего стакана с раствором m_2, г

Вычисления

Теплота, выделенная при реакции нейтрализации и расходуемая на нагревание раствора:

$$q = C \cdot m \cdot (t_2 - t_1).$$

Теплоемкость раствора ***C*** принять равной 4,0 Дж/г ·°С.
Масса раствора: $m = m_2 - m_1$.
Подсчитанное значение теплоты q получено при нейтрализации 25 мл 1М раствора, т.е. 0,025 моль. Тепловой же эффект реакции ΔН относится к одному моль. Отсюда

$$-\Delta H = \frac{q}{0{,}025}, \frac{Дж}{моль}.$$

Рассчитать тепловой эффект данной реакции (в кДж/моль) и определить относительную ошибку опыта (δ) в процентах:

$$\delta = \pm \frac{\Delta H_{теор} - \Delta H_{эксп}}{\Delta H_{теор}} \cdot 100\%.$$

Вопросы для самопроверки

1. Одинаков ли тепловой эффект реакций взаимодействий соляной кислоты с гидроксидом натрия и гидроксидом калия?
2. Одинаков ли тепловой эффект реакции взаимодействия гидроксида бария с соляной кислотой и серной кислотой?
3. Исходя из уравнения

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O, \qquad \Delta H = -56{,}9 \text{ кДж},$$

   определить количество теплоты, выделившейся при нейтрализации 3,2г NaOH эквивалентной массой HCl.
4. Вычислить тепловой эффект и написать термохимическое уравнение реакции горения 1 моль метана, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода.
5. Написать термохимическое уравнение реакции восстановления оксида хрома (III) алюминием. Вычислите тепловой эффект, если для реакции взять 1 кг исходной смеси?
6. Вычислить тепловой эффект образования 200 кг серной кислоты по уравнению: $SO_{3(Ж)} + H_2O_{(Ж)} = H_2SO_{4(Ж)}$.
7. При образовании 39,6 г оксида мышьяка (III) из простых веществ выделяется 131кДж теплоты. Запишите термохимическое уравнение, вычислите энтальпию образования оксида мышьяка (III).
8. Напишите термохимическое уравнение растворения оксида меди (II) в соляной кислоте. Сколько теплоты выделится при растворении 100 г оксида?
9. При взаимодействии трех моль оксида азота (I) с аммиаком образуется азот и пары воды. При этом выделяется 877,7 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите энтальпию образования оксида азота (I).
10. Энтальпия образования аммиака из азота и водорода равна −46,2 кДж/моль. Сколько литров азота пошло на эту реакцию (н.у.), если в результате выделится 23,1 кДж теплоты?
11. Реакция горения бензола протекает по уравнению:

$$C_6H_{6(Ж)} + 15/2\ O_{2(Г)} = 6CO_2 + 3H_2O_{(Ж)}.$$

   Какое количество теплоты выделятся при сгорании 1 литра бензола (н.у.)?
12. Прямая или обратная реакция будет являться экзотермической при стандартных условиях в системе: $CH_{4(г)} + CO_{2(г)} \rightleftarrows 2CO_{(г)} + 2H_{2(г)}$. Подчитайте ΔH^o и дайте на основании этого подсчета ответ.
13. Вычислите стандартные значения энтальпий реакций (предварительно подобрав коэффициенты):

$$CS_{2(Ж)} + O_{2(Г)} = CO_{(Г)} + SO_{2(Г)}$$

$$NiO_{(Т)} + Al_{(Т)} = Ni_{(Т)} + Al_2O_{3(Т)}$$

Лабораторная работа **3**

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы: определить влияние различных факторов на скорость химических реакций.

Основные понятия

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице объема реакционного пространства.

В зависимости от типа реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде. Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз (твердой и жидкой, твердой и газообразной).

Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции во времени. Различают среднюю и мгновенную скорости реакции. Средняя скорость реакции равна:

$$\overline{\upsilon} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}, \qquad 3.1$$

где C_2 и C_1 – концентрации исходного вещества в моменты времени t_2 и t_1.

Скорость реакции принимается всегда положительной, поэтому знак минус означает, что концентрация исходного вещества уменьшается. В ходе реакции скорость реакции изменяется, так как изменяются концентрации реагирующих веществ. Мгновенная скорость реакции υ, равна:

$$\upsilon = \pm\frac{\Delta C}{\Delta t}. \qquad 3.2$$

Производная исходных концентраций берется со знаком минус, а продуктов реакции – со знаком плюс.

Различают *элементарные* химические реакции, протекающие в одну стадию (элементарный акт). Большинство химических реакций являются не элементарными, а *сложными*, поскольку они протекают во времени через несколько отличающихся друг от друга элементарных стадий и промежуточных веществ, совокупность которых называется *механизмом* сложной реакции. В сложных реакциях, наряду с расходованием реагентов D, B и образованием продуктов R, M, на отдельных стадиях возможно образование и расходование *промежуточных веществ*, которые в случае достаточной химической устойчивости могут быть выделены и идентифицированы.

С позиций кинетической обратимости все реакции можно разделить на *двусторонние* (кинетически обратимые), протекающие одновременно как в прямом, так и в обратном направлениях, и *односторонние* (кинетически необратимые), которые идут в одном направлении до практически полного исчерпания хотя бы одного из реагентов.

К кинетически обратимым процессам относятся, например, синтез йодоводорода из простых веществ в газовой фазе:

$$H_{2(Г)} + I_{2(Г)} \rightleftarrows 2HI_{(Г)},$$

димеризация диоксида азота:

$$2NO_{2(Г)} \rightleftarrows N_2O_{4(Г)},$$

каталитический синтез аммиака из азота и водорода:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3.$$

Примерами кинетически необратимых реакций являются распад пероксида водорода под действием света или катализатора:

$$H_2O_{2(Р)} \xrightarrow{h\nu \text{ или кат}} H_2O_{(Ж)} + 0{,}5O_{2(Г)},$$

взаимодействие известняка с соляной кислотой:

$$CaCO_{3(К)} + 2HCl_{(Р)} \rightarrow CaCl_{2(Р)} + H_2O_{(Ж)} + CO_{2(Г)}\uparrow.$$

Следует отметить, что понятия кинетической и термодинамической обратимости не совпадают: двусторонние реакции в термодинамическом смысле обратимы только вблизи состояния химического равновесия, когда скорости прямой $\vec{\upsilon}$ и обратной $\overleftarrow{\upsilon}$ реакций отличаются на бесконечно малую величину.

В общем случае, для статических условий скорость реакции зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ, температуры, концентраций исходных веществ и продуктов, а также других факторов (катализатор, облучение и др.). Рассмотрим необратимую элементарную реакцию:

$$dD + bB \rightarrow rR + mM, \qquad 3.3$$

идущую в изотермических условиях (T = const).

Любая химическая реакция – это вероятностный процесс, зависящий от возможности столкновения необходимого числа частиц в данной точке пространства в какой-либо момент времени. Вероятность этого процесса определяется произведением вероятностей, в данном случае – концентрацией химических реагентов. Чем выше концентрация, тем больше вероятность столкновения, а, следовательно, больше скорость реакции. Исходя из этого, скорость химической реакции должна быть пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ. Таким образом, был сформулирован основной постулат химической кинетики, или *закон действующих масс*: ***при постоянной температуре скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам***. Это так называемая кинетическая форма закона действующих масс (ЗДМ). Для реакции (3.3) с учетом стехиометрии закон действующих масс математически выражается кинетическим уравнением

$$\upsilon = k \cdot C_D^d \cdot C_B^b, \qquad 3.4$$

где k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции. При единичных концентрациях реагирующих веществ,

скорость реакции численно равна константе скорости, поэтому k иногда называют удельной скоростью химической реакции. При данной температуре k является величиной постоянной, не зависящей от концентрации реагентов.

Применительно к двусторонней элементарной реакции

$$dD + bB \rightleftarrows rR + mM$$

можно получить связь кинетических и термодинамических характеристик. На основании закона действующих масс скорость прямой реакции

$$\vec{\upsilon} = \vec{k} \cdot C_D^d \cdot C_B^b, \qquad 3.5$$

а скорость обратной реакции

$$\overleftarrow{\upsilon} = \overleftarrow{k} \cdot C_R^r \cdot C_M^m. \qquad 3.6$$

В состоянии химического равновесия $\vec{\upsilon} = \overleftarrow{\upsilon}$, наблюдаемая скорость процесса равна нулю ($\upsilon_{\text{набл}} = 0$). Обозначив равновесные концентрации реагентов $C_{D,\text{равн}} = [D]$ и приравняв выражения (3.5) и (3.6), получим:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[R]^r \cdot [M]^m}{[D]^d \cdot [B]^b} = K_C. \qquad 3.7$$

Температура оказывает на скорость более сильное влияние, чем концентрация реагирующих веществ. Сами концентрации либо слабо зависят от температуры, либо совсем от нее не зависят, поэтому из уравнения (3.4) можно сделать вывод, что температура влияет на скорость через константу скорости k.

Известны два вида зависимости скорости реакции от температуры: эмпирическое правило Вант-Гоффа и более строгое уравнение Аррениуса.

В области умеренных температур для гомогенных и многих гетерогенных реакций справедливо правило Вант-Гоффа: *при постоянных концентрациях реагирующих веществ увеличение температуры на 10 ^oC (или 10 К) приводит к возрастанию скорости в 2÷4 раза:*

$$\upsilon_2 = \upsilon_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \qquad 3.8$$

где υ_2 и υ_1 скорости реакций при температурах T_2 и T_1; γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа, значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической реакции.

Следует знать соотношения скоростей, констант и времен (τ) протекания реакций:

$$\frac{\upsilon_{T+10}}{\upsilon_T} = \frac{k_{T+10}}{K_T} = \frac{\tau_{T+10}}{\tau_T} = \gamma. \qquad 3.9$$

Уравнение Аррениуса показывает влияние температуры на константу скорости химической реакции:

$$k = k_o \exp[-E_a / RT],$$

где R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К); T – абсолютная температура; E_a – энергия активации (Дж/моль). Для большинства реакций E_a = 50 ÷ 500 кДж/моль.

Экспериментальная часть

Приборы: секундомер. «Термостат» (два стакана емкостью 200-250 мл) и крышка к нему с отверстием для пробирок. Термометр на 100 ^oC. Стеклянная палочка. Пипетки капельные, фильтровальная бумага, шпатель. *Реактивы*: MnO_2, растворы тиосульфата натрия (1 н), серной кислоты (2 н), пероксида водорода (3%-ный), тиоцианата аммония (конц.), сульфата меди (II) (1н), хлорида железа (III) (конц.).

Выполнение работы

ОПЫТ 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S\downarrow + SO_2 + H_2O.$$

В результате реакции образуется сера, выделяющаяся в виде мути.

В три сухие пробирки внести: в первую – 4 капли 1н раствора тиосульфата натрия и 8 капель воды, во вторую — 8 капель 1н раствора и 4 капли воды, в третью – 12 капель того же раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирки осторожно встряхнуть.

В каждую пробирку добавить по одной капле 2н серной кислоты и быстро помешать. По секундомеру отметить, сколько времени пройдет от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Относительная скорость реакции υ = 100/t, где t – время, с.

Внимание! После измерения времени реакции необходимо сразу же вымыть пробирки.

Результаты наблюдений и вычислений представить в виде табл.3.1

Таблица 3.1

№ пробирки	Объем в каплях раствора H_2SO_4	Объем в каплях раствора $Na_2S_2O_3$	Объем в каплях H_2O	Общий объем раствора (число капель)	Относительная концентрация $Na_2S_2O_3$	Время до начала помутнения τ, с.	Величина, пропорциональная скорости υ =100/ τ
1	1	4	8	13	C		
2	1	8	4	13	2C		
3	1	12	0	13	3C		

Предоставить данные опыта в виде графика, иллюстрирующего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. На оси абсцисс отложить в определенном масштабе относительные концентрации тиосульфата натрия, а на оси ординат – соответствующие скорости (в условных единицах).

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации.

ОПЫТ 2. Влияние температуры на скорость химической реакции.

Опыт выполняется при трех различных температурах. Температуры опыта определяются следующим образом: первый опыт проводят при комнатной температуре, второй – при температуре на 10 ^{o}C выше температуры первого опыта, третий – на 20 ^{o}C выше температуры первого опыта. Тогда можно записать правило Вант-Гоффа следующим образом:

$$\frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = \gamma_1, \text{ так как } \Delta t = 10\ ^{o}C$$

$$\frac{\upsilon_{t_3}}{\upsilon_{t_2}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}} = \gamma_2$$

$$\gamma_{cp} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$$

В три сухие пробирки внести по 10 капель 1н раствора тиосульфата натрия. В одну коническую сухую пробирку налить 2н раствора серной кислоты и опустить в него пипетку. Первый опыт проводят на воздухе, измерив предварительно температуру воздуха. Коническую пробирку с раствором серной кислоты и вторую пробирку с раствором тиосульфата помещают в водяную баню, температура которой должна превышать предыдущий опыт на 10 ^{o}C + 3 ^{o}C (на теплообмен). Выдерживают растворы в бане 3 – 4 минуты и приливают одну каплю H_2SO_4 в пробирку с раствором $Na_2S_2O_3$ (не вынимая пробирок из термостата). Время появления мути засекают по секундомеру. Затем рассчитывают скорость реакции. Аналогично проводят опыт для другой температуры.

Данные заносят в таблицу 3.2, рассчитывают скорость реакции при разных температурах и средний температурный коэффициент.

Таблица 3.2

Номер опыта	Температура опыта, t, ^{o}C	Время до начала помутнения τ, сек.	Величина, пропорциональная скорости $\upsilon = 100/\tau$	Температурный коэффициент γ
1				
2				
3				

Влияние температуры на скорость химической реакции выразить графически, откладывая на оси абсцисс значения температуры, а на оси ординат – относительную скорость реакции.

Сделать вывод о зависимости скорости химической реакции от температуры. Определить температурный коэффициент скорости данной реакции.

ОПЫТ 3. Влияние катализатора на скорость химической реакции.

1. Каталитическое разложение пероксида водорода (гетерогенный катализ)

В пробирку налить 2 мл 3%-ного раствора пероксида водорода. Отметить, что в обычных условиях заметного разложения пероксида водорода не наблюдается. Затем к раствору добавить микрошпателем немного оксида марганца (IV) и наблюдать энергичное разложение пероксида водорода с выделением кислорода (тлеющая лучина, поднесенная к отверстию пробирки, загорается). Написать уравнение реакции разложения пероксида водорода. Какую роль играет оксид марганца (IV) в этой реакции?

2. Гомогенный катализ

В две пробирки налить по 3 мл концентрированного раствора тиоцианата аммония NH_4SCN и по 3 капли насыщенного раствора $FeCl_3$. В одну из них добавить 2 капли 1н раствора $CuSO_4$ (катализатор), после чего, добавив в обе пробирки по 3 мл 0,5н раствора $Na_2S_2O_3$, сравнить скорость обесцвечивания растворов в обеих пробирках. Реакция протекает по уравнениям

$$3NH_4SCN + FeCl_3 \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl$$

$$2Fe(SCN)_3 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftarrows Na_2S_4O_6 + 2NaSCN + 2Fe(SCN)_2.$$

красный р-р бесцветный р-р

Вопросы для самопроверки

1. Написать математические выражения скорости следующих реакций:

а) $2Al_{(Т)} + 3Cl_{2(Г)} = 2AlCl_3$

б) $2CO_{(Г)} + O_{2\,(Г)} = 2CO_2$

в) $2NO_{(Г)} + O_{2(Г)} = 2NO_2$

г) $N_{2(Г)} + 3H_{2\,(Г)} = 2NH_3$

д) $4HCl_{(Г)} + O_{2(Г)} = 2H_2O + 2Cl_2$

е) $2H_{2(Г)} + O_{2(Г)} = 2H_2O$

ж) $Zn_{(К)} + 2HCl_{(Р)} = ZnCl_2 + H_2$

з) $3Fe_{(К)} + 4H_2O_{(ПАР)} = Fe_3O_4 + 4H_2$

и) $4NH_{3(Г)} + 5O_{2(Г)} = 4NO + 6H_2O$

к) $N_{2(Г)} + 3H_{2(Г)} = 2NH_3$

2. Как изменится скорость реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, если уменьшить объем газовой смеси в 3 раза?
3. Как изменится скорость реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, если уменьшить давление в системе в два раза?
4. В каких единицах измеряется скорость реакции? Каким законом выражается зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ? Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры с 20 до 40 ^oC? Температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 3$.
5. Во сколько раз уменьшится скорость реакции при понижении температуры от 100 до 50 ^oC, если при охлаждении системы на 10 ^oC скорость реакции уменьшается в 2 раза?
6. При увеличении температуры на 50 ^oC скорость реакции возросла в 32 раза. Вычислить температурный коэффициент реакции.

7. На сколько градусов необходимо поднять температуру реагирующих веществ, чтобы скорость реакции возросла в 30 раз, если температурный коэффициент равен 2,5.
8. Напишите математическое выражение для скорости гетерогенной реакции: $2C_{(ГРАФИТ)} + 3H_{2(Г)} = C_2H_{6(Ж)}$ и определите, во сколько раз увеличится скорость при увеличении концентрации водорода в 3 раза.
9. Реакция идет по уравнению $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$. Концентрация исходных веществ: [CO] = 0,02 моль/л; $[O_2]$ = 0,03 моль/л. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить концентрацию O_2 до 0,10 моль/л и концентрацию CO до 0,05 моль/л?
10. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$. Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Прямая реакция – образования водорода – эндотермическая.

Лабораторная работа 4

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы: определить влияние концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия.

Основные понятия

Большинство химических реакций обратимо. Когда скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми, наступает состояние химического равновесия. Для равновесной системы:

$$dD + bB \rightleftarrows rR + mM$$

константа равновесия имеет вид (см.3.7):

$$K_{равн} = \frac{[R]^r \cdot [M]^m}{[D]^d \cdot [B]^b}$$

В такой форме закон действующих масс для обратимой реакции применим только в том случае, если система гомогенна. Реакции, в которых кроме газообразных и растворенных веществ участвуют также твердые вещества, происходят на поверхности твердого вещества, площадь которого практически не меняется. В этом случае концентрация твердого вещества принимается за постоянную величину. В таких реакциях скорость зависит только от концентрации газообразных или растворенных веществ.

Изменение условий существования химического равновесия (температура, концентрация реагирующих веществ, давление) вызывает смещение химического равновесия. Направление, в котором смещается равновесие, определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается какое-либо воздействие, то система реагирует таким образом, чтобы уменьшить это воздействие, т.е. равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет это воздействие.*

Поясним это правило на примере реакции синтеза аммиака, протекающей по уравнению

$$N_{2(Г)} + 3H_{2(Г)} \rightleftarrows 2NH_{3(Г)} \qquad \Delta H^0_{298} = -92 кДж/моль \qquad 4.1$$

Если увеличить ***концентрацию*** водорода, то равновесие сместится вправо, ибо прямая реакция (взаимодействие N_2 с H_2) приведет к уменьшению концентрации H_2, т.е. ослаблению внешнего воздействия.

При повышении ***температуры*** равновесие сместится влево, ибо обратная реакция, протекающая с поглощением тепла, приведет к понижению температуры, т.е. уменьшению внешнего воздействия.

Если в нашей системе повысить ***давление***, то равновесие сместится вправо, ибо прямая реакция сопровождается образованием меньшего числа молекул и, таким образом, приводит к уменьшению давления, по сравнению с обратной реакцией.

Изменение давления не вызывает смещения равновесия, например, в реакции $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$, так как число молекул в левой части уравнения равно числу молекул в правой части этой обратимой реакции.

Изменение давления в случае газовых реакций равносильно изменению концентраций реагирующих газов, так как, например повышение давления осуществляется уменьшением объема реакционной смеси, тогда как количество взаимодействующих веществ остается прежним и, следовательно, концентрация веществ увеличивается.

Изменение давления не приведет к смещению равновесия в конденсированных системах, т.е. системах без газовой фазы.

Применение ***катализатора*** не вызывает смещения равновесия, так как катализатор в одинаковой степени ускоряет (отрицательный катализатор – замедляет) прямую и обратную реакции обратимого процесса, т.е. лишь укоряет (или замедляет) достижение состояния равновесия. Процесс синтеза аммиака (4.1) является экзотермическим, поэтому его следует вести при возможно низкой температуре, что вызывает из-за высокой энергии активации этого процесса заметное снижение скорости реакции. Поэтому на практике реакцию проводят при температуре ~ 500 °С, одновременно повышая давление до $1{,}013 \cdot 10^5$ Па (с целью смещения равновесия вправо). Применение же катализатора, резко ускоряющего процесс синтеза аммиака, позволяет снизить давление до $1{,}013 \cdot 10^4$ Па.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: пробирки, штатив для пробирок. Стеклянные палочки. *Растворы*: хлорида железа (III) (0,0025 н) и насыщенный, тиоцианата аммония (0,0025 н) и насыщенный, хлорида аммония, хромата калия (0,0025 н), дихромата калия (0,0025 н), гидроксида калия (разб.), серной кислоты (разб.).

Выполнение работы

ОПЫТ 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие.

Реакция между хлоридом железа (III) $FeCl_3$ и тиоцианатом аммония NH_4SCN протекает по уравнению

$$FeCl_3 + 3NH_4SCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3NH_4Cl.$$

Различная окраска исходных и получающихся веществ дает возможность наблюдать смещение химического равновесия в зависимости от концентрации веществ. Образующийся в результате реакции тиоцианат железа(III) $Fe(SCN)_3$ имеет кроваво-красный цвет. По изменению интенсивности окраски раствора можно судить о его концентрации. Если при изменении условий красная окраска усиливается, то равновесие смещается вправо. При уменьшении интенсивности окраски равновесие смещается влево.

В четыре пробирки внести по 5 – 7 капель 0,0025 н раствора хлорида железа (III) и 0,0025 н раствора тиоцианата аммония. Растворы размешать стеклянной палочкой и поставить в штатив. Красная окраска раствора обусловлена содержанием в нем тиоцианата железа (III) $Fe(SCN)_3$. По изменению интенсивности этой окраски можно судить о направлении смещения равновесия при изменении концентрации одного из реагирующих веществ.

Одну пробирку с полученным раствором сохранить для сравнения результатов опыта. В остальные пробирки добавить следующие реактивы: в первую – одну каплю насыщенного раствора $FeCl_3$, во вторую одну каплю насыщенного раствора NH_4SCN, в третью – несколько кристалликов NH_4Cl. Наблюдать изменение окраски растворов по сравнению с окраской эталона.

Результаты наблюдений представить в виде табл.4.1.

Таблица 4.1

№ пробирки	Что добавлено	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия

Объяснить результаты опыта, исходя из принципа Ле Шателье. Записать выражение для константы равновесия изученной реакции, сделать вывод о направлении смещения равновесия.

ОПЫТ 2. Влияние среды на смещение химического равновесия.

Соли хромовой кислоты – хроматы – окрашены в желтый цвет, а соли дихромовой кислоты – дихроматы – в оранжевый. В растворах этих солей имеет место равновесие

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$

желтый оранжевый

которое легко смещается при изменении концентрации ионов водорода.

В пробирку внести 5 – 6 капель раствора дихромата калия и столько же капель разбавленного раствора гидроксида калия. Наблюдать переход окра-

ски. Затем к этому же раствору по каплям прибавлять раствор H_2SO_4 до тех пор, пока окраска раствора не станет прежней. Объяснить, исходя из принципа Ле Шателье, изменение окраски раствора.

Вопросы для самопроверки

1. Обратимая реакция выражается уравнением $A + 2B \rightleftarrows C$. При установившемся равновесии концентрация участвующих в реакции веществ равнялась: [A] = 0,3 моль/л; [B] = 0,6 моль/л; [C] =1,08 моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации веществ A и B.
2. В какую сторону сместится равновесие $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$, если а) увеличить давление? б) уменьшить концентрацию O_2?
3. Написать выражение константы химического равновесия для обратимого процесса $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ и вычислить эту величину, если равновесные концентрации (моль/л) равны: $[N_2] = 0,5$; $[O_2] = 0,02$; $[NO]=0,5$.
4. Определите равновесную концентрацию водорода в системе $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$, если исходная концентрация HI составляла 0,05 моль/дм^3, а константа равновесия К = 0,02.
5. Принцип Ле Шателье. Укажите, в каком направлении произойдет смещение равновесия при понижении давления в системах:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3,$$

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3.$$

   Напишите выражения для констант равновесия данных систем.
6. Как изменится скорость прямой реакции: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ при увеличении: а) концентрации оксида углерода в 2 раза; б) концентрации кислорода в 2 раза; в) концентрации обоих веществ в 2 раза? Напишите выражение для константы равновесия данной системы.
7. Написать выражение константы химического равновесия для обратимого процесса: $C_{(тв)} + 2H_{2(г)} \rightleftarrows CH_4$ и вычислить ее, если равновесные концентрации (моль/л) равны: $[H_2] = 0,2$; $[CH_4] = 0,4$.
8. Применяя принцип Ле Шателье, укажите, в каком направлении произойдет смещение равновесие системы

$$CO_{(Г)} + H_2O_{(Ж)} \rightleftarrows O_{2(Г)} + H_{2(Г)},\ \ \Delta H = +2,85\ кДж,$$

   если а) повысить давление; б) повысить температуру (температурный коэффициент прямой и обратной реакции одинаковый); в) увеличить концентрацию оксида углерода (II).
9. Исходные концентрации оксида углерода (II) и паров воды равны 0,05 моль/дм^3. Вычислить равновесные концентрации CO, H_2O и H_2 в системе $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$, если равновесная концентрация CO_2 равнялась 0,01 моль/дм^3. Вычислить константу равновесия.

Лабораторная работа 5

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы: Изучение свойств комплексных соединений и двойных солей, получение комплексов различного типа, исследование устойчивости комплексных соединений с помощью качественных реакций.

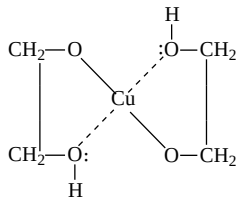
Основные понятия

Комплексными соединениями (КС) называют вещества, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию как в растворе, так и в кристаллическом состоянии. К ним относится обширный класс неорганических и металлоорганических соединений:

$K_3[Fe(CN)_6]$
Красная кровяная соль
(тривиальное название)

$K_4[Fe(CN)_6]$

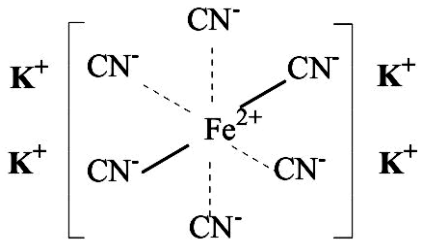
Жёлтая кровяная соль



Гликолят меди (II)

Наиболее удачно свойства и строение комплексных соединений объясняет ***координационная теория*** А. Вернера(1893) , дополненная русскими учеными Л.А. Чугаевым, А.А. Гринбергом и др.

С позиции современной координационной теории строение комплексных соединений, например $K_4^+[Fe^{+2}(CN)_6^-]^{4-}$, выглядит следующим образом:



1. Центральное место в КС занимает *комплексообразователь* – обычно это катион металла. В данном примере – Fe^{2+}.
2. Вокруг комплексообразователя скоординированы *лиганды*, это могут ионы или нейтральные молекулы. Их количество определяет *координационное число* (КЧ). В приведенном примере лигандами являются цианид-анионы CN^-, КЧ = 6.
3. Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплекса – сложный комплексный ион. В этом случае $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (он всегда записывается в квадратных скобках).
4. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют внешнюю сферу комплекса. В данном случае – четыре иона K^+.
5. Сплошная линия в графическом изображении комплекса означает химическую связь, возникшую по обменному механизму (механизму спаривания), а пунктирная линия – связь, образованную по донорно-акцепторному механизму.

6. Причина образования комплекса – стремление атомов к насыщаемости (максимальной валентности).

Природа центрального иона (электронная конфигурация, размер и степень окисления) определяет многие свойства комплексного соединения, в том числе окраску, термическую устойчивость, магнитные и другие свойства. Комплексообразователем могут быть как непереходные, так и переходные металлы, последние значительно чаще.

Поэтому химию комплексных соединений часто отождествляют с химией переходных элементов. Типы комплексных соединений весьма различны. Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть вещества, недиссоциированные на ионы, то есть неэлектролиты. К кислотам можно отнести, например, $H[AuCl_4]$, $H_2[SiF_6]$. Основания – $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Соли – $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, $Na_3[AlF_6]$. Неэлектролиты – $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Fe(CO)_5]$.

По *числу мест*, занимаемых лигандами в координационной сфере различают:

1. *Монодентатные лиганды*. Такие лиганды бывают нейтральными (молекулы H_2O, NH_3, CO, NO и др.) и заряженными (ионы CN^-, F^-, Cl^-, OH^-, SCN^-, и др.).
2. *Бидентатные лиганды*. Примерами служат лиганды: ион аминоуксусной кислоты, оксалатный ион $C_2O_4^{2-}$, карбонат-ион CO_3^{2-}, сульфат-ион SO_4^{2-}, тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$.
3. *Полидентатные лиганды*. Например, комплексоны − органические лиганды, содержащие в своём составе несколько групп −C≡N или −COOH (этилендиаминтетрауксусная кислота − ЭДТА). Циклические комплексы, образуемые некоторыми полидентатными лигандами, относят к хелатным (гемоглобин и др.). К группе хелатов относятся и внутрикомплексные соединения, в которых центральный атом входит в состав цикла, образуя ковалентные связи с лигандами разными способами: донорно-акцепторным и за счет неспаренных атомных электронов.

Основы номенклатуры КС были разработаны Вернером. В 1960 г. Международный союз по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) опубликовал новую номенклатуру по координационной химии, по сути, незначительно отличающуюся от номенклатуры Вернера. Основное отличие состоит в замене окончаний и суффиксов, показывающих степень окисления, римскими цифрами в скобках (Вернер предлагал обозначать степени окисления центрального иона специальными суффиксами, что является не совсем удобным).

Сегодня *номенклатура* комплексных соединений включает в себя ряд правил:

1. Сначала называют комплекс.
2. Составные части комплекса называют в следующей последовательности: лиганды-анионы, лиганды-молекулы, комплексообразователь. Записывают формулу комплекса в обратной последовательности. К названиям лиган-

дов-анионов добавляют окончание «о». Нейтральные молекулы сохраняют свои обычные названия за редким исключением: NH_3 − аммин; H_2O − аква.

3. Число лигандов каждого рода указывают греческим числительным: ди-, три-, тетра- и т.д. После латинского названия комплексообразователя в скобках римской цифрой указывают его степень окисления. Если комплексообразователь входит в состав комплексного аниона, то к его названию добавляют окончание «ат».
4. В последнюю очередь называют ионы внешней сферы.

С учетом этих правил назовем некоторые комплексные соединения: $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ − хлоропентаамминкобальт (III) сульфат, $K_4[Fe(CN)_6]$ − гексацианоферрат (II) калия, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ − дихлородиамминплатина (II).

Классификация комплексных соединений в связи с их многообразием затруднена. Комплексные соединения делят на группы, как по характеру заряда комплексного иона, так и по характеру лигандов. По характеру *электрического заряда внутренней сферы* комплексные соединения бывают катионные, анионные и нейтральные. Катионным комплексом является комплексное соединение с положительным зарядом внутренней сферы, например $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$. Анионным комплексом является комплексное соединение с отрицательным зарядом внутренней сферы, например $K_3[Cr(NO_2)_6]$. Нейтральное комплексное соединение представлено только одной внутренней сферой, которая является электронейтральной, например $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$.

По характеру *лигандов* комплексные соединения делят на:

а) ацидокомплексы, лигандами которых являются анионы кислот, например, $K_3[Fe(CN)_6]$;
б) гидроксокомплексы, лигандами в которых являются гидроксидные ионы, например $Na_2[Zn(OH)_4]$;
в) аммиакаты (аммин-комплексы), лигандами которых являются молекулы аммиака, например $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$;
г) аквакомплексы, лигандами в которых являются молекулы воды, например $[Cu(H_2O)_4]SO_4$;
д) неоднородные комплексы, лигандами в которых являются различные молекул и ионы, например $[Ni(NH_3)_5Cl]Cl_2$;
е) двойные соли − это комплексные соединения с малой устойчивостью внутренней сферы, например $(NH_4)_2FeSO_4$.

Для комплексных соединений характерно явление *изомерии*. Изучение этого явления позволило впервые установить их пространственное строение. Основные типы изомерии комплексных соединений следующие.

1. Сольватная, в частности, гидратная изомерия характерна для веществ имеющих одинаковый состав, но различающихся функциями (характером связи) молекул воды, входящих в состав соединений. Например, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ гексааквахром (III) хлорид может иметь следующие структуры: $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.

2. Ионизационная изомерия (метамерия) связана с различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения. Например, метамеры $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$.
3. Координационная изомерия присуща тем комплексным соединениям, в которых как катион, так и анион являются комплексными, т. е. имеется два атома комплексообразователя. Например, $[Cr(NH_3)_6][Co(S_2O_4)_3]$ и $[Co(NH_3)_6][Cr\ (S_2O_4)_3]$, происходит обмен заместителями.
4. Геометрическая, или пространственная, изомерия связана с различным пространственным расположением лигандов вокруг комплексообразователя.
5. Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, не совмещаемых в трехмерном пространстве и являющихся зеркальным отображением друг друга, как левая рука и правая. Поэтому оптическую изомерию называют иногда ещё зеркальной изомерией.

Равновесие в растворах комплексных соединений.

При диссоциации в растворах и многих химических реакциях комплекс сохраняется

$$[Ni(NH_3)_4]SO_4 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-};$$

$$[Ni(NH_3)_4]SO_4 + BaCl_2 \rightarrow [Ni(NH_3)_4]Cl_2 + BaSO_4\downarrow.$$

Обычно комплексные соединения в растворах диссоциируют на внешнюю и внутреннюю координационные сферы практически полностью по типу сильных электролитов (*первичная* диссоциация). Комплексные соединения обладают различной прочностью внутренней координационной сферы. Наряду с соединениями, внутренняя сфера которых отличается значительной прочностью и для которых диссоциация ничтожно мала, существуют соединения с крайне непрочной внутренней сферой. Растворы этих соединений практически не содержат комплексных ионов, так как они полностью диссоциируют на свои составные части (двойные соли).

Диссоциация внутренней координационной сферы носит название *вторичной*, является обратимым процессом и проходит по типу слабых электролитов. Момент наступления равновесия характеризуется константой равновесия, которая в случае комплексного иона носит название константы нестойкости (K_H). Если комплексная соль гексацианоферрат (III) калия, являясь сильным электролитом, в водном растворе практически полностью диссоциирует на ионы внешней и внутренней сфер:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-},$$

то комплексный ион диссоциирует в незначительной степени на составляющие его частицы:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^-.$$

Константа равновесия этой реакции в данном случае является константой нестойкости ($К_Н$) комплекса:

$$K_H = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

Значения констант нестойкости различных комплексных ионов колеблются в широких пределах и могут служить мерой устойчивости комплекса. Чем меньше значение $К_Н$, тем более прочен данный комплекс. На примере констант нестойкости соединений серебра можно оценить устойчивость комплексов (см. таблицу 5.1).

Таблица 5.1.

Комплекс	$[Ag(NO_2)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(S_2O_3)]^{3-}$	$[Ag(CN)_2]^-$
$К_Н$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}9 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$	$1{,}0 \cdot 10^{-21}$

Наименее устойчивым из этих ионов является динитроаргентат (I)-ион, а наиболее устойчивым дицианоаргентат (I)-ион. Очевидно также, что при одной и той же молярной концентрации комплексного соединения концентрация ионов Ag^+ будет больше в растворе первого соединения и меньше в растворе последнего.

Так как диссоциация комплексного иона является процессом обратимым, то, выводя из сферы реакции посылаемые им ионы, можно практически разрушить комплекс. В качестве примера рассмотрим взаимодействие HNO_3 с $[Ag(NH_3)_2]^+$ и Cl^- . Комплексный ион диссоциирует частично:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ = Ag^+ + 2NH_3$$

Ионы водорода связывают молекулы аммиака $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ и выводят их из реакции, в результате чего новые ионы $[Ag(NH_3)_2]^+$ подвергаются диссоциации (для восстановления равновесия), в растворе увеличивается концентрация Ag^+. А поскольку там имеются хлорид-ионы, то произведение концентраций свободных ионов Ag^+ и Cl^- превышает $ПР_{AgCl}$ и AgCl выпадает в осадок.

Суммарно весь процесс можно записать так:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$

или

$$[Ag(NH_3)_2]+ + Cl^- + 2H^+ = AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

Разрушение комплекса может произойти и в результате образования какого-либо более прочного комплекса, т. е. обладающего меньшей $К_Н$:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KCl + 2NH_3$$

или в ионном виде:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3$$

а также в результате окислительно-восстановительных реакций, например:

$$K_2[Ni(CN)_4] + Br_2 + 6KOH = 2Ni(OH)_3 + 2KBr + 8KCN$$

Большое значение комплексным соединениям придавал Д.И. Менделеев. Можно сказать, что наука о комплексных соединениях развивалась из химической теории растворов Менделеева, так как уже из этой теории вытекали существование подобных соединений и их важность.

Большая заслуга в развитии учения о комплексных соединениях принадлежит Л. А. Чугаеву, который выполнил ряд классических исследований по комплексным соединениям Pt, Os и других металлов. Чугаев получил комплексные соединения, где лигандами являются органические вещества, и применил их в аналитической химии. В 1905 году им была открыта очень чувствительная качественная реакция на Ni^{2+} с помощью диметилглиоксима (реакция Чугаева).

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: пробирки, штатив для пробирок. *Растворы*: сульфата меди (0,1 М), гидроксида аммония (0,1 М), нитрата серебра (0,1 М), хлорида натрия (0,1 М), азотной кислоты (разб.), гидроксида калия (разб.), хлорида алюминия (0,1 М), нитрата хрома (III) (0,1 М), железоаммонийных квасцов (0,1 М), и гексацианоферрата (III) калия (0,1 М), хлорида бария (0,1 М), хлорида железа (III) (0,1 М), гексацианоферрата (II) калия (0,1 М), тиоцианата аммония (0,1 М), хлорида аммония (0,1 М).

Выполнение работы

ОПЫТ 1. Получение комплексов различного типа.

а) Получение аммиаката меди – $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

В пробирку прилить 3 капли раствора сульфата меди $CuSO_4$, затем добавить 2 капли гидроксида аммония NH_4OH. Наблюдать выпадение осадка осно́вной соли $[CuOH]_2SO_4$. Отметить цвет осадка и записать уравнение реакции.

К полученному осадку прибавить избыток концентрированного раствора аммиака (в вытяжном шкафу). Что наблюдается? Записать уравнение реакции получения сульфата тетраамминмеди (II) и уравнение диссоциации полученной соли.

б) Получение аммиаката серебра – $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

К 1 капле раствора нитрата серебра $AgNO_3$ прибавить 2 капли раствора хлорида натрия NaCl или калия KCl. К полученному осадку прибавить избыток гидроксида аммония NH_4OH до полного растворения осадка AgCl. Составить уравнения реакций образования получившихся соединений. Написать уравнение диссоциации комплексной соли.

В пробирку с полученным раствором хлорида диамминсеребра $[Ag(NH_3)_2]Cl$ прибавлять по каплям разбавленной азотной кислоты HNO_3 (3-5

капель). Написать уравнение реакции и объяснить образование осадка при прибавлении HNO_3.

в) Образование гидроксокомплексов.

В конические пробирки внести по 2 – 3 капли растворов солей: в первую – Al^{3+}, во вторую – Zn^{2+}, в третью – Cr^{3+}, и прибавить в каждую раствор щелочи. Образующиеся осадки растворить в избытке раствора щелочи. Образуются комплексные гидроксосоли, содержащие ионы $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$. Написать уравнения реакций в ионной форме.

ОПЫТ 2. Диссоциация комплексных и двойных солей.

Исследуйте процессы диссоциации железоаммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2$, и гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$.

Сначала предположите, наличия каких ионов в растворе можно ожидать при диссоциации $NH_4Fe(SO_4)_2$; составьте уравнение предполагаемого процесса диссоциации. Проверьте наличие в растворе катионов аммония путем прибавления к исследуемому раствору концентрированного раствора щелочи при нагревании. Установите, выделяется ли аммиак (по запаху выделяющегося газа и посинению поднесенной к отверстию пробирки красной влажной лакмусовой бумаги).

В другую пробирку к исследуемому раствору прибавьте раствор тиоцианата аммония NH_4SCN. Если в растворе есть катионы Fe^{3+}, он окрасится в красный цвет.

Испытайте, есть ли в исследуемом растворе ионы SO_4^{2-}, применив в качестве реактива раствор хлорида бария $BaCl_2$. Что наблюдается?

Проверьте, подтвердилось ли этими экспериментами составленное вами уравнение диссоциации железоаммонийных квасцов.

Теперь предположите, как пойдет диссоциация гексацианоферрата (III) калия. Составьте уравнение процесса диссоциации. Проверьте экспериментально, присутствуют ли в растворе ионы Fe^{3+}, с помощью раствора NH_4SCN.

Проверьте, подтвердилось ли этим экспериментом составленное вами уравнение диссоциации исследуемого вещества.

Составьте уравнения диссоциации веществ, являющихся реактивами на отдельные ионы.

Составьте уравнения реакций, сопровождающихся аналитическими эффектами, в ионной форме.

Сделайте вывод о том, какое вещество является двойной солью, а какое – комплексным соединением, обоснуйте этот вывод.

ОПЫТ 3. Комплексные соединения в реакциях обмена.

Получение «берлинской лазури». Гексацианоферрат (II) калия – реактив на ионы Fe^{3+}.

К разбавленному раствору $FeCl_3$ добавьте раствор гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Вопросы для самопроверки

1. Определить заряд комплексного иона, координационное число и степень окисления комплексообразователя в следующих соединениях: $K_3[Cr(CN)_6]$; $Na[Ag(NO_2)_2]$; $K_3[MoF_8]$; $[Zn(NH_3)_4]SO_4$.
2. Составить формулы семи комплексных соединений, которые можно получить из сочетания частиц: Cr^{3+}, H_2O, NO_2^-, Na^+. Написать уравнения их диссоциации в водных растворах. Какое из этих соединений является комплексным неэлектролитом? Координационное число Cr^{3+} равно 6.
3. Составить координационные формулы и написать уравнения диссоциации комплексных соединений платины: $PtCl_2 \cdot KCl \cdot NH_3$; $PtCl_2 \cdot 2KCl$; $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ в водных растворах. Какое из этих соединений является комплексным неэлектролитом? Координационное число Pt^{2+} равно 4.
4. Определить заряд следующих комплексных ионов:
   а) $[Pd(NH_3)_2(H_2O)Cl]$; в) $[PtCl(OH)_5]$;
   б) $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$; г) $[Au(CN)_2Br_2]$.
   Степени окисления комплексообразователей: Pd^{2+}; Co^{3+}; Pt^{4+}; Au^{3+}.
   Написать формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы.
5. Составить координационные формулы и написать уравнения диссоциации полученных комплексных соединений: $CoBr_3 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$; $CoCl_3 \cdot 4NH_3$; $CoCl_3 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$; $Co(CN)_3 \cdot 3KCN$ − в водных растворах. Координационное число Co^{3+} равно 6.
6. Определить, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число сурьмы в соединениях: $Rb[SbBr_4]$; $K[SbCl_6]$; $Na[Sb(SO_4)_2]$. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?
7. Что называется константой нестойкости комплексного иона? Написать выражение константы нестойкости для комплексных ионов: $[CuCl_2]^-$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$.
8. Составить координационные формулы комплексных соединений серебра, которые выражаются следующими двойными солями: $AgCl \cdot 2NH_3$; $AgCN \cdot NaCN$; $AgNO_2 \cdot KNO_2$. Координационное число серебра равно двум. Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.
9. Растворы солей кадмия образуют со щелочами осадок $Cd(OH)_2$, а с сероводородом – осадок CdS. Чем можно объяснить, что раствор тетрацианокадмата (II) калия $K_2[Cd(CN)_4]$ образует осадок с сероводородом и не дает осадка со щелочью? Написать соответствующие уравнения реакций.
10. Из сочетания частиц Co^{3+}, H_2O, Br^- и Na^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых $[Co(H_2O)_6]Br_3$. Составить формулы еще шести соединений и написать уравнения их диссоциации в водных растворах. Дать названия всем комплексным соединениям.
11. Какой комплексный ион должен быть прочнее: $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ или $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ или $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Cd(CN)_4]^{2-}$? Почему? Ответ дать, не пользуясь числовыми константами нестойкости

этих комплексных ионов. Написать уравнения диссоциации данных комплексных ионов и выражение константы нестойкости.

12. Какие комплексные соединения называют двойными солями? Написать уравнения диссоциации солей: $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$. К каждой из них прилили раствор гидроксида калия. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (II)?
13. Написать выражение для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[Ag(CN)_2]^-$; $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[Ag(CNS)_2]^-$, зная, что они соответственно равны: $1{,}0\cdot10^{-21}$; $6{,}8\cdot10^{-8}$; $2{,}0\cdot10^{-11}$. Указать, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов Ag^+.
14. Почему при добавлении азотной кислоты к раствору хлорида диамминсеребра (I) $[Ag(NH_3)_2]Cl$ образуется осадок AgCl? Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции и объяснить причину разрушения комплексного иона.
15. Константа нестойкости комплексных ионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ соответственно равны: $6{,}2\cdot10^{-36}$; $1{,}0\cdot10^{-37}$; $1{,}0\cdot10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Написать выражение для констант нестойкости комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.
16. Растворы солей меди со щелочами образуют осадок $Cu(OH)_2$, а с сероводородом – осадок CuS. Чем можно объяснить, что концентрированный раствор сульфата тетраамминмеди (II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ образует осадок с сероводородом и не образует осадка со щелочью? Ответ мотивировать соответствующими уравнениями реакций.
17. Почему при прибавлении избытка йодида калия к нитрату серебра, выпавший в начале осадок AgI растворяется? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.
18. При прибавлении KCN к раствору тетраамминцинка $Zn(NH_3)_4]SO_4$ образуется растворимый тетрацианоцинкат калия $K_2[Zn(CN)_4]$. Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Константа нестойкости какого иона: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Zn(CN)_4]^{2-}$ – больше? Почему?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Приставки к единицам СИ для образования кратных и дольных единиц

Множитель	Приставка	Обозначение	Множитель	Приставка	Обозначение
10^{-1}	деци	д	10	дека	да
10^{-2}	санти	с	10^2	гекто	г
10^{-3}	милли	м	10^3	кило	к
10^{-6}	микро	мк	10^6	мега	М
10^{-9}	нано	н	10^9	гига	Г

10^{-12}	пико	п	10^{12}	тера	Т

Приложение 2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Вещество	$K_д$	Вещество	$K_д$
$HCOOH$	$K = 1,77\cdot10^{-4}$	H_3PO_4	$K_1 = 7,5\cdot10^{-3}$
CH_3COOH	$K = 1,75\cdot10^{-5}$		$K_2 = 6,31\cdot10^{-8}$
HCN	$K = 7,9\cdot10^{-10}$		$K_3 = 1,3\cdot10^{-12}$
H_2CO_3	$K_1 = 4,45\cdot10^{-7}$	$HAlO_2$	$K = 6\cdot10^{-13}$
	$K_2 = 4,8\cdot10^{-11}$	H_3BO_3	$K_1 = 5,8\cdot10^{-10}$
HF	$K = 6,61\cdot10^{-4}$		$K_2 = 1,8\cdot10^{-13}$
HNO_2	$K = 4\cdot10^{-4}$		$K_3 = 1,6\cdot10^{-14}$
H_2SO_3	$K_1 = 1,7\cdot10^{-2}$	H_2O	$K = 1,8\cdot10^{-16}$
	$K_2 = 6,3\cdot10^{-8}$	$NH_3\cdot H_2O$	$K = 1,79\cdot10^{-5}$
H_2S	$K_1 = 1,1\cdot10^{-7}$	$Al(OH)_3$	$K_1 = 1,38\cdot10^{-9}$
	$K_2 = 1\cdot10^{-14}$	$Zn(OH)_2$	$K_1 = 4,4\cdot10^{-5}$
H_2SiO_3	$K_1 = 1,3\cdot10^{-10}$		$K_2 = 1,5\cdot10^{-9}$
	$K_2 = 2\cdot10^{-12}$	$Cd(OH)_2$	$K_2 = 5\cdot10^{-3}$
$Fe(OH)_2$	$K_2 = 1,3\cdot10^{-4}$	$Cr(OH)_3$	$K_3 = 1\cdot10^{-10}$
$Fe(OH)_3$	$K_2 = 1,82\cdot10^{-11}$	$AgOH$	$K = 1,1\cdot10^{-4}$
	$K_3 = 1,35\cdot10^{-12}$	$Pb(OH)_2$	$K_1 = 9,6\cdot10^{-4}$
$Cu(OH)_2$	$K_2 = 3,4\cdot10^{-7}$		$K_2 = 3\cdot10^{-8}$
$Ni(OH)_2$	$K_2 = 2,5\cdot10^{-5}$		

Приложение 3

Традиционные названия кислот и образуемых ими солей (прочерк означает, что кислота не существует)

Кислота	Кислотный остаток
$HAsO_2$ – метамышьяковистая	AsO_2^- – метаарсенит
H_3AsO_4 – мышьяковая	AsO_4^{3-} – арсенат
HBO_2 – метаборная	BO_2^- – метаборат

$H_2B_4O_7$ – борная	$B_4O_7^{2-}$ – тетраборат
H_2CO_3 – угольная	CO_3^{2-} – карбонат
—	HCO_3^- – гидрокарбонат
HClO – хлорноватистая	ClO^- – гипохлорит
$HClO_2$ – хлористая	ClO_2^- – хлорит
$HClO_3$ – хлорноватая	ClO_3^- – хлорат
$HClO_4$ – хлорная	ClO_4^- – перхлорат
H_2CrO_4 – хромовая	CrO_4^{2-} – хромат
$H_2Cr_2O_7$ – дихромовая	$Cr_2O_7^{2-}$ – дихромат
$HMnO_4$ – марганцовая	MnO_4^- – перманганат
—	MnO_4^{2-} – манганат
HNO_2 – азотистая	NO_2^- – нитрит
HNO_3 – азотная	NO_3^- – нитрат
HPO_3 – метафосфорная	PO_3^- – метафосфат
H_3PO_4 – ортофосфорная	PO_4^{3-} – ортофосфат
—	HPO_4^{2-} – гидроортофосфат
—	$H_2PO_4^-$ – дигидроортофосфат
$H_4P_2O_7$ – дифосфорная	$P_2O_7^{4-}$ – дифосфат
H_2SO_3 – сернистая	SO_3^{2-} – сульфит
H_2SO_3 – серная	SO_4^{2-} – сульфат
$H_2(SO_3S)$ – тиосерная	SO_3S^{2-} – тиосульфат
H_2SiO_3 – метакремниевая	SiO_3^{2-} – метасиликат
H_4SiO_4 – ортокремниевая	SiO_4^{4-} – ортосиликат

Приложение 4

Стандартные энтальпии образования ΔH^0_{298}, энтропии S^0_{298} и энергии Гиббса образования ΔG^0_{298} некоторых веществ при 298К (25 ^{0}С)

Вещество	ΔH^0_{298} ***, кДж/моль***	S^0_{298} ***, Дж/(моль·К)***	ΔG^0_{298} ***, кДж/моль***
Al_2O_3 (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
С (графит)	0	5,7	0

CCl_4 (ж)	-135,4	214,4	-64,6
CH_4 (г)	-74,9	186,2	-50,8
C_2H_2 (г)	226,8	200,8	209,2
C_2H_4 (г)	52,3	219,4	68,1
C_2H_6 (г)	-89,7	229,5	-32,9
C_6H_6 (ж)	82,9	269,2	129,7
C_2H_5OH (ж)	-227,6	160,7	-174,8
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	-1273,0	-	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO_2 (г)	-393,5	213,7	-394,4
$CaCO_3$ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaF_2 (к)	-1214,6	68,9	-1161,9
Ca_3N_2 (к)	-431,8	105	-368,6
CaO (к)	-635,5	39,7	-604,2
$Ca(OH)_2$ (к)	-986,6	76,1	-896,8
Cl_2 (г)	0	222,9	0
Cl_2O (г)	76,6	266,2	94,2
ClO_2 (г)	105,0	257,0	122,3
Cl_2O_7 (ж)	251,0	-	-
Cr_2O_3 (к)	1440,6	81,2	-1050,0
CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe_2O_3 (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe_3O_4 (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
H_2 (г)	0	130,5	0
HBr (г)	-36,3	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5

HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
HN_3 (ж)	294,0	328,0	238,8
H_2O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H_2O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H_2S (г)	-21,0	205,7	-33,8
KCl (к)	-435,9	82,6	-408,0
$KClO_3$ (к)	-391,2	143,0	-289,9
$MgCl_2$ (к)	-641,1	89,9	-591,6
Mg_3N_2 (к)	-461,1	87,9	-400,9
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N_2 (г)	0	191,5	0
NH_3 (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH_4NO_2 (к)	-256	-	-
Вещество	ΔH^0_{298} ***, кДж/моль***	S^0_{298} ***, Дж/(моль·К)***	ΔG^0_{298} ***, кДж/моль***
NH_4NO_3 (к)	-365,4	151,0	-183,8
N_2O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N_2O_3 (г)	83,3	307,0	140,5
NO_2 (г)	33,5	240,2	51,5
N_2O_4 (г)	9,6	303,8	98,4
N_2O_5 (к)	-42,7	178,0	114,1
NiO (к)	-239,7	38,0	-211,6
O_2 (г)	0	205,0	0
OF_2 (г)	25,1	247,0	42,5
P_2O_3 (к)	-820,0	173,5	-

P_2O_5 (к)	-1492,0	114,5	-1348,8
PbO (к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO_2 (к)	-276,6	74,9	-218,3
SO_2 (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO_3 (г)	-395,8	256,7	-371,2
$SiCl_4$ (ж)	-687,8	239,7	-
SiH_4 (г)	34,7	204,6	57,2
SiO_2 (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
SnO (к)	-286,0	56,5	-256,9
SnO_2 (к)	-580,8	52,3	-519,3
Ti (к)	0	30,6	0
$TiCl_4$ (ж)	-804,2	252,4	-737,4
TiO_2 (к)	-943,9	50,3	-888,6
WO_3 (к)	-842,7	75,9	-763,9
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7

Условные обозначения: к – кристаллический; г − газообразный; ж – жидкий; ромб. − ромбический.

Приложение 5

Произведение растворимости (ПР) труднорастворимых веществ при 25^{0}C

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCN	$7\cdot10^{-15}$	MnS	$2,5\cdot10^{-10}$
AgCl	$1,76\cdot10^{-10}$	$PbCO_3$	$7,5\cdot10^{-14}$
AgBr	$5,3\cdot10^{-13}$	$PbCl_2$	$1,6\cdot10^{-5}$
AgI	$8,3\cdot10^{-17}$	$PbCrO_4$	$1,8\cdot10^{-14}$
Ag_2CO_3	$8,2\cdot10^{-12}$	PbI_2	$1,1\cdot10^{-9}$
$Ag_2C_2O_4$	$3,5\cdot10^{-11}$	$PbSO_4$	$1,6\cdot10^{-8}$
Ag_2CrO_4	$1,1\cdot10^{-12}$	$ZnCO_3$	$1,5\cdot10^{-11}$
$BaCO_3$	$5,1\cdot10^{-9}$	ZnS	$1,0\cdot10^{-24}$

BaC_2O_4	$1{,}1\cdot10^{-7}$	$Al(OH)_3$	$6{,}5\cdot10^{-32}$
$BaCrO_4$	$1{,}2\cdot10^{-10}$	$Ca(OH)_2$	$6{,}8\cdot10^{-6}$
$BaSO_4$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	$Cr(OH)_3$	$2{,}2\cdot10^{-31}$
$CaCO_3$	$4{,}6\cdot10^{-9}$	$Cu(OH)_2$	$1{,}0\cdot10^{-20}$
CaC_2O_4	$2{,}3\cdot10^{-9}$	$Fe(OH)_2$	$3{,}2\cdot10^{-15}$
$CaCrO_4$	$7{,}1\cdot10^{-4}$	$Fe(OH)_3$	$6{,}0\cdot10^{-38}$
$CaSO_4$	$9{,}1\cdot10^{-6}$	$Mg(OH)_2$	$1{,}0\cdot10^{-10}$
CdS	$1\cdot10^{-29}$	$Mn(OH)_2$	$1{,}1\cdot10^{-13}$
CuS	$6\cdot10^{-36}$	$Pb(OH)_2$	$6{,}3\cdot10^{-20}$
$MgCO_3$	$2{,}1\cdot10^{-5}$	$Sn(OH)_2$	$7{,}1\cdot10^{-27}$
$MgNH_4PO_4$	$2{,}5\cdot10^{-13}$	$Zn(OH)_2$	$1{,}1\cdot10^{-18}$

Приложение 6

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Уравнение диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости $K_Н$
$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$	$1{,}00\cdot10^{-21}$
$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$	$5{,}89\cdot10^{-8}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftarrows Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$	$1{,}00\cdot10^{-1}$
$[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows Al^{3+} + 6F^-$	$1{,}45\cdot10^{-25}$
$[Au(CN)_2]^+ \rightleftarrows Au^+ + 2CN^-$	$5{,}01\cdot10^{-39}$
$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4CN^-$	$1{,}00\cdot10^{-17}$
$[CdI_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4I^-$	$7{,}94\cdot10^{-7}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4NH_3$	$8{,}00\cdot10^{-8}$
$[Co(SCN)_4]^{2-} \rightleftarrows Co^{2+} + 4SCN^-$	$5{,}50\cdot10^{-3}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftarrows Co^{2+} + 6NH_3$	$8{,}50\cdot10^{-6}$
$[Cu(CN)_2]^- \rightleftarrows Cu^+ + 2CN^-$	$1{,}00\cdot10^{-24}$
$[Cu(CN)_4]^{3-} \rightleftarrows Cu^+ + 4CN^-$	$5{,}13\cdot10^{-28}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3$	$2{,}33\cdot10^{-13}$
$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^-$	$1{,}00\cdot10^{-24}$

$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$	$1{,}00 \cdot 10^{-31}$
$[HgCl_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4Cl^-$	$6{,}03 \cdot 10^{-16}$
$[Hg(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4CN^-$	$3{,}02 \cdot 10^{-42}$
$[Hg(SCN)_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4SCN^-$	$1{,}29 \cdot 10^{-22}$
$[HgI_4]^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 4I^-$	$1{,}38 \cdot 10^{-30}$
$[Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Ni^{2+} + 4CN^-$	$3{,}00 \cdot 10^{-16}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftarrows Ni^{2+} + 6NH_3$	$9{,}77 \cdot 10^{-9}$
$[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4CN^-$	$2{,}00 \cdot 10^{-17}$
$[Zn(SCN)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4SCN^-$	$5{,}00 \cdot 10^{-2}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4NH_3$	$4{,}00 \cdot 10^{-10}$
$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4OH^-$	$7{,}08 \cdot 10^{-16}$

Приложение 7

Растворимость солей и оснований в воде

Ион	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	OH^-
Li^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р
Na^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
K^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NH_4^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р
Cu^{2+}	Р	Р	–	Р	Р	Н	Н	Р	–	–	Н	Н
Ag^+	Н	Н	Н	Р	Р	Н	Н	М	Н	–	Н	–
Mg^{2+}	Р	Р	Р	Р	Р	–	Н	Р	Н	Н	Н	Н
Ca^{2+}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Н	Н	Н	М
Sr^{2+}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	М
Ba^{2+}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Р
Zn^{2+}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н
Hg^{2+}	Р	М	Н	Р	Р	Н	Н	–	–	–	Н	–
Al^{3+}	Р	Р	Р	Р	Р	–	–	Р	–	Н	Н	Н
Sn^{2+}	Р	Р	Р	–	–	Н	–	Р	–	–	Н	Н
Pb^{2+}	М	М	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Bi^{3+}	–	–	–	Р	–	Н	Н	–	Н	–	Н	Н
Cr^{3+}	Р	Р	Р	Р	–	–	–	Р	–	–	Н	Н
Mn^{2+}	Р	Р	Р	–	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н
Fe^{3+}	Р	Р	–	Р	–	Н	–	Р	–	Н	Н	Н
Fe^{2+}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н

Условные обозначения: Р – растворимое; М – малорастворимое; Н – практически нерастворимое. Прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Лабораторные работы по химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. За каждым студентом на время работы закрепляют место на рабочем столе. В процессе работы необходимо содержать рабочее место в порядке и чистоте. Запрещается класть на стол портфели, книги, свертки т.п., а по окончании работы необходимо убрать рабочее место и тщательно вымыть химическую посуду.

В химической лаборатории нужно особенно строго соблюдать правила техники безопасности, с которыми каждый должен хорошо ознакомиться в первый же день работы. Нарушение их может привести к несчастным случаям.

При нагревании нельзя держать пробирки отверстием к себе или работающему рядом, нельзя наклоняться над отверстием сосуда, в котором протекает реакция.

Испытывать газы на запах нужно осторожно: пробирку следует держать в левой руке так, чтобы отверстие находилось ниже уровня носа, и правой рукой направлять к себе слабый поток воздуха. Каждый студент должен знать, где в лаборатории находится аптечка, простейшие средства огнетушения (вода, песок, кошма (одеяло), огнетушитель).

При выполнении лабораторной работы необходимо записать в рабочий дневник тему работы, указать цель опыта, сформулировать его теоретическое обоснование, записать наблюдения, уравнения протекающих реакций, сделать выводы.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. К любой работе следует приступать только тогда, когда все этапы ее известны и не вызывают сомнений.
2. Работать в химической лаборатории нужно аккуратно, без спешки. На рабочем столе должны находиться только необходимые приборы и рабочий дневник.
3. Для защиты одежды от действия химических реактивов необходимо работать в халате.
4. Все опыты с ядовитыми веществами, концентрированными кислотами, летучими и едкими веществами проводить только в вытяжном шкафу, открыв дверцу шкафа на 1/3.
5. Не следует пользоваться реактивами, если они хранятся в посуде без этикеток.

6. Нельзя выливать в раковину остатки кислот, щелочей и огнеопасных веществ: их нужно сливать в специально предназначенные для этого склянки, находящиеся в вытяжном шкафу.
7. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями, при помешивании.
8. Запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок или электрических приборов.
9. Нельзя выбрасывать в раковину непрореагировавшие остатки металлов.
10. Горячие жидкости нельзя выливать в тонкостенную посуду.
11. Во избежание ранения осколками стекла следует соблюдать меры предосторожности при работе со стеклянной посудой.
12. Не допускать попадания кислоты или щелочи на руки! При попадании кислоты на кожу обожженное место промойте большим количеством проточной воды, а затем обработайте разбавленным раствором (1-3%-ным) бикарбоната натрия. При попадании щелочи на кожу вначале также промойте проточной водой, а затем разбавленным раствором (3%-ным) уксусной или борной кислоты.
13. При термическом ожоге кожу следует обмыть спиртом, а затем смазать мазью от ожогов.
14. При попадании реактивов в глаза следует промыть их струей воды и обратиться к врачу.
15. При отравлении газами необходимо обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

Пренебрежение требованиями техники безопасности в работе может привести к несчастным случаям, жертвами которых часто становятся не сами нарушители, а их товарищи по работе. Все работающие в лаборатории должны уметь оказывать первую помощь при ожогах и отравлениях.

ВВЕДЕНИЕ

Окислительно–восстановительные реакции – реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, в результате перемещения электронов от атома восстановителя к атому окислителя. Они – самые распространенные в природе (обмен веществ, дыхание, брожение, гниение, фотосинтез) и в промышленности (сгорание топлива, работа химических источников тока, получение простых и сложных веществ, коррозия металлов, процессы дегазации и дезинфекции). «Жизнь это непрерывная цепь окислительно-восстановительных процессов» А.-Л.Лавуазье.

ПОНЯТИЕ О СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Итак, под окислительно-восстановительными превращениями понимают такие процессы, в которых происходит передача электронов от одних частиц к другим. Рассмотрим реакции:

1. $Fe + S \rightarrow FeS$

$$Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+} \text{ – окисление,}$$

$$S^0 + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-} \text{ – восстановление.}$$

$$2.\ CuSO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

$$Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+} \text{ – окисление,}$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0 \text{ – восстановление.}$$

Число электронов, смещенных от атома данного элемента к соседнему атому в соединении, называют ***степенью окисления***. Понятие степени окисления связано с электроотрицательностью атомов. При этом процесс *отдачи* электронов называют *окислением*, а *принятие – восстановлением*. Отдача электронов увеличивает значение степени окисления в положительную сторону:

$$Cr^0 - 3\bar{e} \rightarrow Cr^{3+};$$

$$2O^{2-} - 4\bar{e} \rightarrow O_2^0.$$

Принятие электронов снижает степень окисления:

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0;$$

$$Cl_2^0. + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-.$$

Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*. В процессе реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются *окислителями*. В процессе реакции они восстанавливаются.

Понятие степени окисления элементов в соединении имеет условный характер (это расчетное значение), так как не отражает реальный эффективный заряд частицы. Расчетное значение получается из условия, что все молекулы электрически нейтральны, а некоторые элементы имеют в большинстве соединений единственную и постоянную степень окисления (H^+, O^{-2}).

Так, в молекуле серной кислоты $H_2^+S^{+6}O_4^{-2}$ ион S^{+6} реально не существует, а лишь предполагается наличие ионной связи между атомами. Реально же существует ион SO_4^{2-}, поэтому в первом случае знак ставят ***перед цифрой***, а во втором – ***после***.

Понятие степени окисления отражает лишь условное смещение электронной плотности, поэтому его значение может не совпадать с ***валентностью***, которая характеризует число химических связей между атомами, образованных за счет электронных пар.

Так, в молекуле азотной кислоты расчетная степень окисления азота +5, хотя азот не проявляет такой валентности из-за отсутствия пяти неспаренных электронов. Азот в молекуле HNO_3 может образовывать лишь четыре электронные пары: три – за счет обменной связи с атомами кислорода и одну общую между имеющейся электронной парой азота и двумя неспаренными электронами, оставшимися у атомов кислорода.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \nearrow O^{\uparrow} \\ H - O - N\downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad\quad \searrow \end{array}$$

$O^{\uparrow}$

Атом *трехвалентного* азота имеет различные степени окисления в соединениях:

$$\overset{-3}{N}\overset{+1}{H}_3,\ \overset{-2}{N}_2\overset{+1}{H}_4,\ \overset{-1}{N}\overset{+1}{H}_2\overset{-2}{O}\overset{+1}{H}.$$

Аналогичные примеры можно привести для атома углерода в органических молекулах, где углерод имеет валентность IV

$$\overset{-4}{C}\overset{+1}{H}_4,\ \overset{-2}{C}\overset{+1}{H}_3\overset{-1}{Cl},\ \overset{0}{C}\overset{+2}{H}_2\overset{-1}{Cl}_2,\ \overset{+2}{C}\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}_3,\ \overset{+4}{C}\overset{-1}{Cl}_4.$$

Таким образом, не следует приписывать термину степень окисления содержания, отличного от формального, и подменять им понятие валентность.

В соединениях некоторые элементы проявляют всегда постоянную степень окисления, но для большинства элементов она в различных соединениях различна. В каждом конкретном случае степень окисления рассчитывается по формуле соединения, при этом применяют определенные правила.

1. Степень окисления (с.о.) атома в простом веществе равна нулю (для одноатомных молекул смещение не наблюдается, а для многоатомных – нет сдвига электронной плотности из-за одинаковой электроотрицательности элементов)

$$\overset{0}{H}_2, \overset{0}{Cl}_2, \overset{0}{O}_3, \overset{0}{P}_4.$$

2. Водород в соединениях имеет с.о. (+1), кроме гидридов и некоторых других соединений(–1); LiH.

3. Кислород в соединениях проявляет с.о. (–2), кроме пероксидов (Na_2O_2), надпероксидов (KO_2), озонидов (KO_3) и фторидов кислорода (OF_2, O_2F_2).

4. Фтор в соединениях всегда имеет с.о. (–1).

5. Степень окисления однозарядных и двузарядных одноатомных ионов равна заряду иона.

6. Максимально возможная с.о. элемента равна номеру группы в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, в которой он расположен, а минимальная – (8 – номер группы).

7. Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в нейтральных соединениях равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона:

$$SO_2,\ \mathrm{Cr_2O_7^{2-}}.$$

Изложенные выше правила позволяют легко определять степень окисления каждого элемента в соединении, а необходимость твердого знания этого понятия требует значительной тренировки в вычислении степеней окисления элементов.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции межмолекулярного окисления-восстановления – это реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель принадлежат разным веществам. Эти вещества могут быть как простыми, так и сложными.

$$\underset{\text{восстановитель}}{4N^{-3}H_3} + \underset{\text{окислитель}}{5O_2^0} \rightarrow 4NO + 6H_2O^{-2}$$

Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления – это реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав одной и той же молекулы или одного и того же иона.
Например, разложение хлорноватистой кислоты

$$2HCl^{+}O^{-2} \rightarrow 2HCl^{-} + O_2^0$$

окислитель восстановитель

Реакции диспропорционирования (самоокисление – самовосстановление) – это реакции, в которых функцию окислителя и восстановителя выполняет один и тот же атом молекулы или иона, находящийся в промежуточной степени окисления. Например:

$$4KCl^{+5}O_3 \rightarrow 3\,KCl^{+7}O_4 + KCl^{-}$$

восстановитель окислитель

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

$$N^{-3}H_4N^{+5}O_2 = N_2 + 2H_2O$$

восстановитель окислитель

МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА

Метод электронного баланса основан на определении общего числа электронов, перемещавшихся от восстановителя к окислителю. При расчете коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях пользуются ***правилом электронного баланса***: *суммарное число электронов, теряемых восстановителем, должно быть равно суммарному числу электронов, приобретаемых окислителем.*

Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо, прежде всего, знать химические формулы исходных веществ и получающихся продуктов. Исходные вещества нам известны, а продукты реакции устанавливаются либо экспериментально, либо на основании известных свойств элементов. Участие воды в реакции выясняется при составлении уравнения.

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо соблюдать следующую логическую последовательность операций.

1. Устанавливаем формулы веществ, получающихся в результате реакции.

$$P + HClO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HCl$$

2. Определяем степени окисления элементов, которые изменили ее в процессе реакции.

$$P^o + HCl^{+5}O_3 + H_2O \rightarrow H_3P^{+5}O_4 + HCl^{-}$$

По изменению значений с.о. устанавливаем окислитель и восстановитель.

$P^o - 5\,\bar{e} \rightarrow P^{+5}$	6	восстановитель
$Cl^{+5} + 6\,\bar{e} \rightarrow Cl^{-}$	5	окислитель

3. Находим основные коэффициенты, т. е. коэффициенты при окислителе и восстановителе.

$$6P + 5HClO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HCl$$

4. Расставляем коэффициенты в правой части уравнения (продукты реакции) перед окисленной и восстановленной формами.

$$6P + 5HClO_3 + H_2O \rightarrow 6H_3PO_4 + 5HCl$$

6. Проверяем число атомов каждого элемента (кроме водорода и кислорода) в исходных веществах и продуктах реакции и подводим баланс по этим элементам, расставляя коэффициенты.

7. Проверяем число атомов водорода в левой и правой частях уравнения и определяем число участвующих в реакции молекул воды.

$$6P + 5HClO_3 + 9H_2O = 6H_3PO_4 + 5HCl$$

8. Проверяем сумму атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. Если баланс по кислороду сходится, то уравнение реакции составлено правильно.

ОСОБЫЕ СЛУЧАИ СОСТАВЛЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотренная методика составления окислительно-восстановительных реакций применима к большинству простых и сложных процессов. Но в некоторых специальных случаях необходимы дополнительные пояснения.

1. Если число электронов, отдаваемое восстановителем, и число электронов, присоединяемое окислителем, имеют общий наибольший делитель, то при нахождении коэффициентов оба числа делят на него. Например, в реакции

$$HCl^{+7}O_4 + 4S^{+4}O_2 + 4H_2O = 4H_2S^{+6}O_4 + HCl^{-}$$

$$S^{+4} - 2\,\bar{e} \rightarrow S^{+6} \quad | \; 8 \; | \; 4 \quad \text{восстановитель}$$
$$Cl^{+7} + 8\,\bar{e} \rightarrow Cl^{-} \quad | \; 2 \; | \; 1 \quad \text{окислитель}$$

основными коэффициентами для восстановителя и окислителя будут не 8 и 2, а 4 и 1.

Если число участвующих в реакции электронов нечетно, а в результате получается четное число атомов, то коэффициенты удваиваются. Например, в реакции

$$2Fe^{3+}Cl_3 + 2HI^{-} = I_2^0 + 2Fe^{2+}Cl_2 + 2HCl$$

$$I^{-} - 1\,\bar{e} \rightarrow I^0 \quad | \; 1 \; | \; 2 \quad \text{восстановитель}$$
$$Fe^{3+} + 1\,\bar{e} \rightarrow Fe^{2+} \quad | \; 1 \; | \; 2 \quad \text{окислитель}$$

основными коэффициентами будут не 1 и 1, а 2 и 2.

2. Окислитель или восстановитель иногда дополнительно расходуется на связывание получающихся продуктов (солеобразование). Например, в реакции

$$4Zn + 2HNO_3 + 8HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$

на окисление на связывание

на 4 атома восстановителя Zn^0 требуется для окисления 2 молекулы окислителя HNO_3; кроме того, на образование нитрата цинка (четырех молекул) требуется еще 8 молекул HNO_3 для связывания четырех атомов цинка. Таким образом, общий расход азотной кислоты: 2 молекулы на окисление плюс 8 молекул на связывание (солеобразование), то есть всего 10 молекул HNO_3. И окончательно уравнение примет вид:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O.$$

3. Если в реакции число элементов, изменяющих свою степень окисления, больше двух, то устанавливают общее число электронов, отдаваемых восстановителями, и общее число электронов, присоединяемых окислителями, а в остальном соблюдается общий порядок составления уравнения реакции. Например,

$$3As_2^{3+}S_3^{2-} + 28HN^{+5}O_3 + 4H_2O \rightarrow 6H_3As^{+5}O_4 + 9H_2S^{+6}O_4 + 28N^{+2}O$$

$$2As^{3+} - 4\bar{e} \rightarrow 2As^{5+} \quad | \; -28\bar{e} \; | \; 3$$
$$3S^{2-} - 24\bar{e} \rightarrow 3S^{6+}$$
$$N^{5+} + 3\bar{e} \rightarrow N^{2+} \quad | \; +3\bar{e} \; | \; 28$$

4. Оба элемента – и окислитель, и восстановитель – находятся в одной и той же молекуле. Это реакция внутримолекулярного окисления-восстановления и реакции диспропорционирования. В этом случае при расстановке коэффициентов рассматривают процесс как бы идущим справа налево. Например,

$$3HN^{+3}O_2 \rightarrow HN^{+5}O_3 + 2N^{+2}O + H_2O$$

$$N^{+3} + \bar{e} \rightarrow N^{+2} \quad | \; 2$$

$$N^{+3} - 2\bar{e} \rightarrow N^{+5} \quad 1$$

ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Элементы в высшей с.о. только окислители, т.к. их атомы способны лишь принимать электроны и понижать с.о.: $S^{+6}(H_2SO_4)$, $N^{+5}(HNO_3$ и нитраты), $Mn^{+7}(KMnO_4)$, $Cr^{+6}(K_2CrO_4, K_2Cr_2O_7)$, $Pb^{+4}(PbO_2)$.

Элементы в низшей с.о. только восстановители, т.к. их атомы могут только отдавать электроны и повышать с.о.: S^{-2}, N^{-3},I^{-1}.

Вещества, содержащие элементы в промежуточных с.о. обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Такие вещества способны и принимать, и отдавать электроны, в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий проведения реакций.

ОКИСЛИТЕЛИ

1. Типичные неметаллы (F_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2) в элементарном (свободном) состоянии. Галогены, выступая в качестве окислителей, приобретают с.о. –1, причем от фтора к йоду окислительные свойства ослабевают:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

$$4Cl_2 + H_2S + 4H_2O = 8HCl + H_2SO_4$$

$$I_2 + H_2S = 2HI + S$$

Кислород, восстанавливаясь, переходит в состояние окисленности –2 (H_2O или OH^-);

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4(FeOH)SO_4.$$

2. Среди кислородсодержащих кислот и их солей к наиболее важным окислителям относятся $KMnO_4$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, концентрированная серная кислота, азотная кислота и нитраты, кислородсодержащие кислоты галогенов и их соли.

Хромат и дихромат калия выступают в роли окислителей в кислой среде, восстанавливаясь до иона Cr^{+3}. Поскольку в кислой среде равновесие

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

смещено вправо, то окислителем служит ион $Cr_2O_7^{2-}$:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства за счет серы в степени окисления +6, которая может восстанавливаться до с.о. +4 (SO_2), 0 (свободная сера) или –2 (H_2S). Состав продуктов восстановления определяется главным образом активностью восстановителя, а также соотношением количеств восстановителя и серной кислоты, концентрацией кислоты и температурой системы. Чем активнее восстановитель и выше кон-

центрация кислоты. Тем более глубоко протекает восстановление. Так, малоактивные металлы (Cu, Sb и др.), а также бромоводород и некоторые неметаллы восстанавливают серную кислоту до SO_2.

$$Cu + 2H_2SO_{4\,(}конц) = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

Активные металлы (и т.п.) восстанавливают концентрированную H_2SO_4 до свободной серы или сероводорода (иногда при восстановлении серной кислоты одновременно образуются в различных соотношениях H_2S, S и SO_2):

$$3Mg + 4H_2SO_4 = S\downarrow + 3MgSO_4 + 4H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 = H_2S + 4ZnSO_4 + 4H_2O$$

Азотная кислота проявляет окислительные свойства за счет азота в с.о. +5, причем окислительная способность HNO_3 усиливается с ростом ее концентрации. В концентрированном состоянии азотная кислота окисляет большинство элементов до их высшей степени окисления. Состав продуктов восстановления HNO_3 зависит от активности восстановителя и концентрации кислоты; чем активнее восстановитель и более разбавлена кислота, тем глубже протекает восстановление азота:

$$NO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \rightarrow NH_4^+.$$

Поэтому при взаимодействии концентрированной HNO_3 с неметаллами или малоактивными металлами образуется диоксид азота:

$$P + 5HNO_3 = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

$$Ag + 2HNO_3(конц) = AgNO_3 + NO_2 + H_2O.$$

При действии более разбавленной азотной кислоты на малоактивные металлы может выделяться оксид азота (II)

$$3Cu + 8HNO_3(35\%) = 4Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$

а в случае активных металлов – оксид азота (I) или свободный азот (как правило, в подобных случаях образуется смесь продуктов восстановления HNO_3):

$$4Zn + 10HNO_3(разб) = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O,$$

$$5Zn + 12HNO_3(разб) = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O.$$

Сильно разбавленная азотная кислота при действии ее на активные металлы может восстанавливаться до иона аммония, образующего с кислотой нитрат аммония:

$$4Mg + 10HNO_3(очень\ разб) = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

В отличие от иона SO_4^{2-}, ион NO_3^- проявляет окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде. При этом в растворах ион NO_3^- восстанавливается активными металлами до NH_3:

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3,$$

а в расплавах – до соответствующих нитритов:

$$Zn + KNO_3 + 2KOH = K_2ZnO_2 + KNO_2 + H_2O.$$

Кислородсодержащие кислоты галогенов (например, HOCl, $HClO_3$, $HBrO_3$) и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена –1 (в случае хлора или брома) или 0 (в случае йода):

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$KBrO + MnCl_2 + 2KOH = KBr + MnO_2 + 2KCl + H_2O$$

$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$$

3. Водород в с.о. +1 выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот (как правило, при взаимодействии с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода):

$$Mg + H_2SO_4(разб) = MgSO_4 + H_2.$$

Однако при взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может проявлять себя и водород, входящий в состав воды:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2.$$

4. Ионы металлов, находящиеся в высшей степени окисления (например, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}), выполняя функцию окислителей, превращаются в ионы с более низкой с.о.:

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl.$$

ВОССТАНОВИТЕЛИ

1. Среди элементарных веществ к типичным восстановителям принадлежат активные металлы (щелочные и щелочноземельные, цинк, алюминий, железо и др.), а также некоторые неметаллы, такие, как водород, углерод (в виде угля или кокса), фосфор, кремний. При этом в кислой среде металлы окисляются до положительно заряженных ионов, а в щелочной среде те металлы, которые образуют амфотерные гидроксиды (например, цинк, алюминий, олово), входят в состав отрицательно заряженных анионов или гидроксокомплексов. Углерод чаще всего окисляется до CO или CO_2, а фосфор, при действии сильных окислителей, – до H_3PO_4.

2. В бескислородных кислотах (HCl, HBr, HI, H_2S) и их солях носителями восстановительной функции являются анионы, которые, окисляясь, обычно образуют элементарные вещества. В ряду галогенидов восстановительные свойства усиливаются от Cl^- до I^-.

3. Гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов, содержащие ион H^-, проявляют восстановительные свойства, легко окисляясь до свободного водорода:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2.$$

4. Металлы в низшей степени окисления (ионы Sn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{+}, Hg_2^{2+} и др.), взаимодействуя с окислителями, способны повышать свою степень окисления:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4,$$

$$5FeCl_2 + KMnO_4 + 8HCl\ (разб) = 5FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4H_2O.$$

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДВОЙСТВЕННОСТЬ

Ниже приведены типичные примеры соединений, способных проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

1. Иод в свободном состоянии, несмотря на более выраженную окислительную функцию, способен при взаимодействии с сильными окислителями играть роль восстановителя, например:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl.$$

Кроме того, в щелочной среде для всех галогенов, исключая фтор, характерны реакции диспропорционирования:

$$Cl_2 + 2KOH = KClO + KCl + H_2O \qquad (на\ холоде)$$

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O \qquad (при\ нагревании)$$

2. Пероксид водорода содержит кислород в степени окисления –1, который в присутствии восстановителей может понижать степень окисления до –2, а при взаимодействии с окислителями способен повышать степень окисления и превращаться в свободный кислород:

$$5H_2O_2 + I_2 = 2\ HIO_3 + 4H_2O \qquad (H_2O_2 – окислитель)$$

$$3H_2O_2 + KMnO_4 = MnO_2 + 2KOH + 3O_2 + 2H_2O \qquad (H_2O_2 – восстановитель)$$

Азотистая кислота и нитриты, выступая в качестве восстановителей за счет иона NO_2^-, окисляются до азотной кислоты или ее солей:

$$5HNO_2 + KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Действуя в качестве окислителя, ион NO_2^- восстанавливается обычно до NO, а в реакциях с сильными восстановителями – до более низких степеней окисления азота:

$$2NaNO_2 + 2NaI + 2H_2SO_4 = 2NO + I_2 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O.$$

Литература: [3]

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ХАРАКТЕР ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции окисления-восстановления могут протекать в различных средах (кислой, нейтральной и щелочной), при этом в зависимости от среды может

изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами.

Перманганат калия, проявляя окислительные свойства за счет Mn^{+7}, восстанавливается до разных продуктов в зависимости от кислотности среды:

1. Кислая среда:

$$2KMn^{+7}O_4 + 5K_2S^{+4}O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Mn^{+2}SO_4 + 6K_2S^{+6}O_4 + 3H_2O$$

2. Нейтральная среда:

$$2KMn^{+7}O_4 + 3K_2S^{+4}O_3 + H_2O \rightarrow 2Mn^{+4}O_2 + 3K_2S^{+6}O_4 + 2KOH$$

3. Щелочная среда:

$$2KMn^{+7}O_4 + K_2S^{+4}O_3 + 2KOH \rightarrow K_2Mn^{+6}O_4 + 2K_2S^{+6}O_4 + H_2O$$

Схематически это можно представить так:

Окисленная форма — Восстановленная форма

$$MnO_4^- \rightarrow \begin{cases} Mn^{+2}, \text{ бесцветный раствор} \\ MnO_2\downarrow, \text{ бурый осадок} \\ MnO_4^{2-}, \text{ раствор зеленого цвета} \end{cases}$$

Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоты применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды пользуются растворами гидроксидов натрия или калия.

НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для количественного определения возможности протекания окислительно-восстановительных реакций используют значения окислительно-восстановительных потенциалов (редокс-потенциалов). Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в приложении.

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом (E^o) называется энергия полуреакции, измеренная по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно принимают равным нулю ($E^o_{2H^+/H_2} = 0$). Чем меньше алгебраическая величина редокс-потенциала, тем сильнее выражена восстановительная способность полуреакции, и наоборот, чем больше E^o, тем активнее окислительная функция полуреакции. Возможность протекания окислительно-восстановительных процессов зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от их концентрации, температуры, pH-среды. Все эти факторы количественных расчетов учитываются универсальным уравнением Нернста:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{\text{ок.форма}}}{a_{\text{вос.форма}}},$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал сопряженной пары; E^{o} – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; R – уни версальная газовая постоянная, 8,314 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль·К}}$; T – температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; $a_{\text{ок.форма}}$ – активность окисленной формы в системе; $a_{\text{вос.форма}}$ – активность восстановленной формы в системе (в разбавленных растворах вместо активностей пользуются концентрациями).

Если в формулу Нернста подставить значения констант, перевести натуральный логарифм в десятичный и вместо активностей использовать концентрации, то уравнение для расчетов E при 298 К (25 ^{o}С) примет вид

$$E = E^{o} + \frac{0{,}059}{n}\, lg \frac{[\text{ок.форма}]}{[\text{вос.форма}]}.$$

Для сложных ионов, претерпевающих изменение в составе, редокс-потенциал зависит от pH-среды. Например, для пары

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \,/\, Mn^{2+} + 4\, H_2O$$

$$E = E^{o} + \frac{0{,}059}{n}\, lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Реакция окисления-восстановления осуществляется в том направлении, в котором разность потенциалов окислителя и восстановителя (ЭДС) будет величиной положительной ($\Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} > 0$).

Константа равновесия *К* окислительно-восстановительной реакции связана с окислительно-восстановительными потенциалами следующим соотношением:

$$\lg К = \frac{(E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}})\cdot n}{0{,}059} = \frac{\Delta E \cdot n}{0{,}059}.$$

Чем больше константа равновесия, тем полнее идет процесс окисления-восстановления. Литература: [3]

Лабораторная работа

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы: проведение качественных опытов, раскрывающих окислительные и восстановительные свойства отдельных веществ.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: штатив, пробирки; растворы сульфита натрия (Na_2SO_3), перманганата калия ($KMnO_4$), серной кислоты (H_2SO_4), гидрокида калия (KOH), дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), сульфата железа (II) ($FeSO_4$), нитрита натрия ($NaNO_2$), иодида калия (KI), дихромата аммония ($(NH_4)_2Cr_2O_7$,

гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$, гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Кристаллический нитрат меди (II) ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия в разных средах.

а) Окисление сульфита натрия (Na_2SO_3) перманганатом калия ($KMnO_4$) в кислой среде.

Налить в пробирку несколько капель (2 – 3) раствора перманганата калия, такой же объем 2н. раствора H_2SO_4, затем по каплям прибавлять сульфит натрия до полного обесцвечивания раствора.

В какую степень окисления переходит Mn^{+7} в кислой среде? Написать уравнение реакции, расставить коэффициенты и указать какую функцию выполняет в ней сульфит натрия и серная кислота.

б) Окисление сульфита натрия (Na_2SO_3) перманганатом калия ($KMnO_4$) в нейтральной среде.

Налить в пробирку несколько капель (3 – 5) раствора перманганата калия и примерно такой же объем сульфита натрия. Как меняется в этом случае цвет раствора? Какое соединение образовалось в осадке? Какая степень окисления марганца устойчива в щелочной и слабоосновной среде? Написать уравнение реакции и расставить коэффициенты.

в) Окисление сульфита натрия (Na_2SO_3) перманганатом калия ($KMnO_4$) в щелочной среде.

Налить в пробирку 10 – 15 капель концентрированного раствора KOH, такой же объем сульфита натрия (Na_2SO_3), затем 2 – 3 капли раствора $KMnO_4$. Как изменилась окраска раствора? Какой ион придает раствору такую окраску? Напишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты.

На основании опытов сделать общий вывод о характере продуктов восстановления перманганат-иона в зависимости от pH среды. В какой среде перманганат-ион проявляет более высокую окислительную активность?

Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$).

Определить возможность протекания реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\,\bar{e} = Cr^{3+} + 7H_2O$$

при использовании в качестве восстановителей иодида калия (KI), нитрита натрия ($NaNO_2$) и сульфата железа ($FeSO_4$), рассчитав ЭДС каждой реакции. Подтвердить правильность ответа опытным путем. Для этого в три пробирки внести по 3 – 4 капли раствора дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) и по 3 – 4 капли разбавленного раствора H_2SO_4. В первую пробирку добавить раствор иодида калия (KI), во вторую – раствор нитрита натрия ($NaNO_2$), в третью – раствор сульфата железа ($FeSO_4$) до появления устойчивой окраски. Написать уравнения реакций, расставить коэффициенты и указать окислитель и восстановитель.

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства соединений элементов, находящихся в промежуточной степени окисления.

Для того чтобы убедиться в окислительно-восстановительной двойственности нитрита натрия ($NaNO_2$), надо:

а) в одну пробирку поместить 3 – 4 капли раствора перманганата калия ($KMnO_4$), подкислить раствор разбавленным раствором серной кислоты и добавить раствор нитрита натрия ($NaNO_2$) до обесцвечивания раствора;

б) в другую пробирку внести 3 – 4 капли раствора иодида калия (KI), подкислить разбавленным раствором серной кислоты и добавить раствор $NaNO_2$ до изменения окраски.

Как объяснить наблюдаемые явления? Написать уравнения реакций. В каком случае нитрит-ионы проявляют восстановительные и в каком окислительные свойства? При восстановлении нитрит-ионов выделяется азот, а при их окислении образуются нитрат-ионы.

Опыт 4. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы.

а) Внутримолекулярное окисление-восстановление дихромата аммония ($(NH_4)_2Cr_2O_7$).

На железную или керамическую пластинку поместить 2 – 3 грамма дихромата аммония ($(NH_4)_2Cr_2O_7$), для начала реакции нагреть, после чего прекратить нагревание. Обратить внимание на особенности протекания реакции и ее продукты – газообразные (азот и пары воды) и твердый (Cr_2O_3 его цвет).

Написать уравнение реакции, расставить коэффициенты и указать окислитель и восстановитель.

б) Внутримолекулярное окисление-восстановление нитрата меди (II).

В пробирку внести несколько кристаллов нитрата меди ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$). Закрепить пробирку в штативе и осторожно нагревать, наблюдая изменение цвета кристаллов и цвета выделяющегося газа. Написать уравнение реакции разложения нитрата меди (II), учитывая окраску возможных продуктов реакции: безводный $Cu(NO_3)_2$ – белый; $Cu(NO_2)_2$ – не существует; CuO – черный; Cu – красный; N_2, NO, и O_2 – бесцветные газы; NO_2 – бурый газ.

Указать окислитель и восстановитель в молекуле нитрата меди (II).

Опыт 5. Влияние комплексообразования на окислительно-восстановительные свойства веществ

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для простых ионов железа больше, чем для цианидных комплексных ионов:

$E^o_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}$ = 0,77 В, $E^o_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}}$ = 0,36 В.

По значениям E^o определить:

а) какие ионы Fe^{+2} или $[Fe(CN)_6]^{4-}$ могут быть окислены иодной водой ($E^o_{I_2/2I^-}$ = 0,54 В);

б) какие ионы Fe^{+3} или $[Fe(CN)_6]^{3-}$способны окислить иодид-ионы. Ответ подтвердить экспериментально.

Для этого в пробирки внести по 3 – 4 капли иодной воды. В одну пробирку добавить 3 – 4 капли раствора соли, содержащей Fe^{+2}, а в другую – 3 – 4 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. В какой пробирке наблюдается обесцвечивание иодной воды?

В две другие пробирки внести 3 – 4 капли раствора иодида калия KI, подкислить разбавленным раствором H_2SO_4. Затем в одну пробирку добавить 3 – 4 капли раствора хлорида железа (III) $FeCl_3$, а в другую – 3 – 4 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$.

В какой пробирке выделяется свободный иод? Сделать вывод о влиянии комплексообразования на окислительные способности ионов Fe^{+3}.

Литература: [4]

Вопросы для самопроверки

1. Какие из реакций являются окислительно-восстановительными:

   а) $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$

   б) $3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S + 4H_2O$

   в) $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$

   г) $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$?

1. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится каждый приведенный пример:

   а) $Na_3AsO_3 + I_2 + H_2O = Na_3AsO_4 + 2HI$

   б) $Cl_2 + 2NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$

   в) $2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$?

3. Какие из веществ могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: $KMnO_4$, $NaBrO_3$, KI, HNO_2, Na_2SO_3, K_2MnO_4, V_2O_5?

4. Какой окислитель является наиболее сильным: MnO_2, PbO_2, $K_2Cr_2O_7$?

5. В каком направлении будет протекать реакция:

   $2KCrO_2 + 3Br_2 + 8KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 4H_2O$?

6. Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты методом электронного баланса:

   $KMnO_4 + Zn + H_2SO_4 =$

   $Cl_2 + I_2 + H_2O =$

   $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 =$

7. Подберите коэффициенты методом электронного баланса в уравнениях реакций, укажите окислитель и восстановитель.

7.1. $K_2MnO_4 + H_2O = KMnO_4 + MnO_2 + KOH$

7.2. $PbS + H_2O_2 = PbSO_4 + H_2O$

7.3. $NaBrO_3 + NaBr + H_2SO_4 = Br_2 + Na_2SO_4 + H_2O$

7.4. $CuI + H_2SO_4 + KMnO_4 = CuSO_4 + I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

7.5. $CaH_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$

7.6. $Na_3[Cr(OH)_6] + NaOH + PbO_2 = Na_2CrO_4 + H_2O + Na_2[Pb(OH)_4]$

7.7. $Cr(NO_3)_3 = Cr_2O_3 + NO_2 + O_2$

7.8. $Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH = K_2FeO_4 + KNO_2 + H_2O$

7.9. $Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + O_2 = Na_2CrO_4 + CO_2$

7.10. $Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2SO_4$

7.11. $Cr_2O_3 + NaNO_3 + NaOH = Na_2CrO_4 + NaNO_2 + H_2O$

7.12. $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$

7.13. $Br_2 + SO_2 + H_2O = HBr + H_2SO_4$

7.14. $H_2S + H_2SO_3 = S + H_2O$

7.15. $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2O = MnO_2 + NaNO_3 + KOH$

7.16. $NaBr + NaBrO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Br_2 + H_2O$

7.17. $As + Cl_2 + H_2O = H_3AsO_4 + HCl$

7.18. $K_2Cr_2O_7 + HBr = Br_2 + CrBr_3 + KBr + H_2O$

7.19. $KClO_3 + HCl = KCl + Cl_2 + H_2O$

7.20. $FeCl_2 + KClO_3 + HCl = FeCl_3 + KCl + H_2O$

7.21. $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

7.22. $Mg + HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + N_2 + H_2O$

7.23. $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 = MnSO_4 + S + K_2SO_4 + H_2O$

7.24. $Zn + H_2SO_4 = H_2S + ZnSO_4 + H_2O$

7.25. $KMnO_4 + H_3PO_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_3PO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

Литература: [2], [3], [5]

Приложение

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем в водных растворах

Электродный процесс	*E^o, В*
А. Электрохимический ряд напряжений металлов	
$Li^+ + ē = Li$	−3,045
$Rb^+ + ē = Rb$	−2,925
$K^+ + ē = K$	−2,924
$Ba^{2+} + 2\,ē = Ba$	−2,905
$Ca^{2+} + 2\,ē = Ca$	−2,866
$Na^+ + ē = Na$	−2,714
$La^{3+} + 3\,ē = La$	−2,520
$Mg^{2+} + 2\,ē = Mg$	−2,363
$Y^{3+} + 3\,ē = Y$	−2,370
$Sc^{3+} + 3\,ē = Sc$	−2,080
$Be^{2+} + 2\,ē = Be$	−1,847
$Al^{3+} + 3\,ē = Al$	−1,663
$Ti^{2+} + 2\,ē = Ti$	−1,630
$Mn^{2+} + 2\,ē = Mn$	−1,179
$Cr^{2+} + 2\,ē = Cr$	−0,913
$Zn^{2+} + 2\,ē = Zn$	−0,763
$Cr^{3+} + 3\,ē = Cr$	−0,744
$Ga^{3+} + 3\,ē = Ga$	−0,560
$Fe^{2+} + 2\,ē = Fe$	−0,440
$Cd^{2+} + 2\,ē = Cd$	−0,403
$In^{3+} + 3\,ē = In$	−0,330
$Co^{2+} + 2\,ē = Co$	−0,277
$Ni^{2+} + 2\,ē = Ni$	−0,250
$Sn^{2+} + 2\,ē = Sn$	−0,136
$Pb^{2+} + 2\,ē = Pb$	−0,126
$Fe^{3+} + 3\,ē = Fe$	−0,037
$H^+ + ē = 1/2H_2$	±0,000
$Cu^{2+} + 2\,ē = Cu$	+0,337
$Cu^+ + ē = Cu$	+0,520
$Hg_2^{2+} + 2\,ē = 2Hg$	+0,788
$Hg^{2+} + 2\,ē = Hg$	+0,850
$Ag^+ + ē = Ag$	+0,799
$Au^{3+} + 3\,ē = Au$	+1,498
$Pt^{2+} + 2\,ē = Pt$	+1,188
Б. Окислительно-восстановительные потенциалы систем	
Электродный процесс	*E^o, В*
$Br_2 + 2\,ē = 2Br^-$	+1,09
$2HBrO + 2H^+ + 2\,ē = Br_2 + 2H_2O$	+1,60

$HBrO + H^+ + 2\,\bar{e} = Br^- + H_2O$	+1,34
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10\,\bar{e} = Br_2 + 6H_2O$	+1,52
$BrO_3^- + 6H^+ + 6\,\bar{e} = Br^- + 3H_2O$	+1,45
$BrO_3^- + 3H_2O + 6\,\bar{e} = Br^- + 6OH^-$	+0,61
$CH_3COOH + 2H^+ + 2\,\bar{e} = CH_3CHO$	−0,12
$2CO_2 + 2H^+ + 2\,\bar{e} = H_2C_2O_4$	−0,49
$Cl_2 + 2\,\bar{e} = 2Cl^-$	+1,36
$2HOCl + 2H^+ + 2\,\bar{e} = Cl_2 + H_2O$	+1,63
$HOCl + H^+ + 2\,\bar{e} = Cl^- + H_2O$	+1,50
$ClO^- + H_2O + 2\,\bar{e} = Cl^- + 2OH^-$	+0,88
$ClO_3^- + 6H^+ + 6\,\bar{e} = Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$2ClO_3^- + 12H^+ + 10\,\bar{e} = Cl_2 + 6H_2O$	+1,47
$ClO_4^- + 8H^+ + 8\,\bar{e} = Cl^- + 4H_2O$	+1,39
$Cr^{3+} + \bar{e} = Cr^{2+}$	+0,41
$Cr(OH)_2 + 2\,\bar{e} = Cr + 2OH^-$	−1,40
$Cr(OH)_3 + 3\,\bar{e} = Cr + 3OH^-$	−1,30
$CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3\,\bar{e} = CrO_2 + 2H_2O$	+0,94
$CrO_2^{2-} + 2H_2O + 3\,\bar{e} = Cr + 4OH^-$	−1,20
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\,\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3\,\bar{e} = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	−0,13
$F_2 + 2\,\bar{e} = 2F^-$	+2,87
$F_2 + 2H^+ + 2\,\bar{e} = 2HF$	+3,06
$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	+0,77
$Fe(OH)_3 + \bar{e} = Fe(OH)_2 + OH^-$	−0,56
$2H^+$ (10^{-7} моль/л) $+ 2\,\bar{e} = H_2$	−0,41
$H_2 + 2\,\bar{e} = 2H^-$	−2,25
$2H_2O + 2\,\bar{e} = H_2 + 2OH^-$	−0.83
$I_2 + 2\,\bar{e} = 2I^-$	+0,54
$2HIO + 2H^+ + 2\,\bar{e} = I_2 + 2H_2O$	+1,45
$HIO + H^+ + 2\,\bar{e} = I^- + H_2O$	+0,99
$IO_3^- + 5H^+ + 4\bar{e} = HIO + 2H_2O$	+1,14
$2IO_3^- + 12H^+ + 10\,\bar{e} = I_2 + 6H_2O$	+1,19
$2IO_3^- + 6H_2O + 10\,\bar{e} = I_2 + 12OH^-$	+0,21
$IO_3^- + 6H^+ + 6\,\bar{e} = I^- + 3H_2O$	+1,08
$IO_3^- + 3H_2O + 6\bar{e} = I^- + 6OH^-$	+0,26
$Mn^{3+} + \bar{e} = Mn^{2+}$	+1,51
Электродный процесс	***E^o, В***
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2\,\bar{e} = MnO_2 + 2H_2O$	+2,26
$MnO_2 + 4OH^- - 2\,\bar{e} = MnO_4^{2-} + 2H_2O$	+0,65
$MnO_4^- + \bar{e} = MnO_4^{2-}$	+0,56

$MnO_4^- + 4H^+ + 3\,ē = MnO_2 + 2H_2O$	+1,69
$MnO_4^- + 2H_2O + 3\,ē = MnO_2 + 4OH^-$	+0,6
$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,ē = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$HNO_2 + H^+ + ē = NO + H_2O$	+0,90
$NO_2 + H_2O + ē = NO + 2OH^-$	−0,46
$2HNO_2 + 6H^+ + 6\,ē = N_2 + 4H_2O$	+1,44
$NO_3^- + 3H^+ + 2\,ē = HNO_2 + H_2O$	+0,94
$NO_3^- + H_2O + 2\,ē = NO_2 + 2OH^-$	+0,10
$NO_3^- + 2H^+ + ē = NO_2 + H_2O$	+0,80
$NO_3^- + 4H^+ + 3\,ē = NO + 2H_2O$	+0,96
$NO_3^- + 10H^+ + 8\,ē = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
$O_3 + 2H^+ + 2\,ē = O_2 + H_2O$	+2,07
$O_3 + H_2O + 2\,ē = O_2 + 2OH^-$	+1,24
$O_2 + 4H^+ + 4\,ē = 2H_2O$	+1,23
$O_2 + 4H^+(10^{-7}$ моль/л) $+ 4\,ē = 2H_2O$	+0,87
$O_2 + 2H_2O + 4\,ē = 4OH^-$	+0,40
$O_2 + 2H^+ + 2\,ē = H_2O_2$	+0,68
$H_2O_2 + 2H^+ + 2\,ē = 2H_2O$	+1,77
$P + 3H_2O + 3\,ē = PH_3 + 3OH^-$	−0,89
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2\,ē = H_3PO_3 + H_2O$	−0,29
$Pb^{4+} + 2\,ē = Pb^{2+}$	+1,8
$PbO_2 + 4H^+ + 2\,ē = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46
$S + 2\,ē = S^{2-}$	−0,48
$SO_3^{2-} + 6H^+ + 4\,ē = S + 3H_2O$	+0,50
$S_4O_6^{2-} + 2\,ē = 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\,ē = H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$SO_4^{2-} + H_2O + 2\,ē = SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\,ē = S + 4H_2O$	+0,36
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6\,ē = S + 8OH^-$	−0,75
$S_2O_8^{2-} + 2\,ē = 2SO_4^{2-}$	+2,01
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4\,ē = S + 3H_2O$	+0,45
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\,ē = S^{2-} + 4H_2O$	+0,15
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\,ē = H_2S + 4H_2O$	+0,3
$H_2SiO_3 + 4H^+ + 4\,ē = Si + 3H_2O$	+0,74
$Sn^{4+} + 2\,ē = Sn^{2+}$	−0,15

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Лабораторная работа 1. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Цель работы: Собрать гальванические элементы и рассчитать их ЭДС.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: цинковая, медная, свинцовая пластины (электроды), 1 М растворы $ZnSO_4$, $CusO_4$, $NaSO_4$, 25 % - ный раствор H_2SO_4, солевой мостик, провода, наждачная бумага, стеклянные стаканчики 50 мл для электродов, U- образная трубка, источник тока, штатив, раствор фенолфталеина.

ЗАДАНИЕ 1. Элемент Якоби - Даниэля

В два стаканчика объемом 50 мл каждый налить: в один – раствор сульфата цинка и опустить в него цинковую пластину, во второй – раствор сульфат меди и опустить в него медную пластину. Соединить стаканчики с растворами солевым мостиком. К обеим металлическим пластинкам прикрепить медные проволочки и свободные концы опустить в U- образную трубку с раствором сульфата натрия. Добавить несколько капель фенолфталеина в колено трубки, куда погружена проволока, соединенная с цинковым электродом. Наблюдать малиновое окрашивание раствора сульфата натрия.

Написать уравнение окислительно - восстановительных процессов, происходящих на электродах, ионные и молекулярные уравнения токообразующих реакций, протекающих при работе данных гальванических элементов. Рассчитать теоретические значения ЭДС.

ЗАДАНИЕ 2.Свинцовый аккумулятор.

Необходимо предварительно приготовить PbO_2 – электрод. Для этого в 25 % - ный раствор H_2SO_4 опускают два свинцовых электрода, соединенных с источником тока, и ведут электролиз до тех пор, пока на аноде не образуется коричневый осадок оксида свинца (IV). Собрать схему заряженного свинцового аккумулятора:

(-)Pb│ H_2SO_4 │ PbO_2│Pb (+)

Написать протекающие на электродах реакции. Рассчитать теоретические значения ЭДС.

Лабораторная работа №2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: Установить опытным путем относительную активность предложенных металлов: меди, железа, свинца, цинка, никеля, кадмия, магния.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: Пробирки, медная, железная, свинцовая, никелевая, кадмиевая, магниевая пластина или проволока и стружка, наждачная бумага,

1М растворы солей CuSO4, $Pb(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $MgSO_4$, фильтровальная бумага, стеклянные палочки, 1 М раствор соляной кислоты.

Опыт 1. Все металлы перед началом опыта необходимо тщательно зачистить наждачной бумагой. Налить в пробирки по 1,0 -1,5 мл указанных выше растворов. В каждую пробирку поместить на 2-3 мин по пластинке свинца, кроме пробирки с раствором нитрата свинца. Наблюдать: в какой пробирке свинец покрылся налетом другого металла? какой металл оказался менее активным чем свинец? Написать уравнение протекающей реакции. Достать из пробирок свинцовые пластинки.

Опустить в каждую пробирку железные пластинки, кроме пробирки с раствором соли железа. Наблюдать: какие металлы вытесняются из растворов железом? Написать уравнения реакций. Указать переход электронов и роль железа в протекающих окислительно- восстановительных реакциях. Какова восстановительная активность железа по сравнению с вытесненными металлами?

Проведите аналогичные опыты с пластинками меди, кадмия, цинка и магния. Наблюдайте каждый раз, в каких пробирках происходит вытеснение металла из раствора соли. Напишите уравнения протекающих реакций с указанием направления перехода электронов.

Расположите исследованные металлы в порядке убывающей активности. Какой металл самый сильный восстановитель? Напишите в полученном ряду активности под каждым металлом его стандартный электродный потенциал. Соответствует ли составленный вами ряд активности расположению металлов в ряду стандартных электродных потенциалов?

Опыт 2. Поместить в каждую пробирку по 1 кусочку Cu, Fe, Pb, Cd, Zn, Ni, Mg и прилить по 1-2 мл 1М раствора соляной кислоты. Наблюдать через 2-3 минуты: на каких металлах образуются пузырьки газа; пробирку со свинцом подогреть, так как образующаяся в реакции соль – хлорид свинца $PbCl_2$ – при комнатной температуре трудно растворима и вследствие этого препятствует реакции. Во всех ли пробирках происходит реакция? Дать объяснение; составить молекулярные и ионные уравнения реакций.

Лабораторная работа №3. Электролиз

Цель работы: Изучить экспериментально процесс электролиза водных растворов солей с растворимым и нерастворимым анодами.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: U- образная трубка, источник тока, штатив, медные и графитовые электроды, водный раствор $CuSO_4$ концентрацией 0,5 моль/л.

ЗАДАНИЕ 1. Электролиз водного раствора соли меди с растворимым анодом

Налить в электролизер водный раствор сульфата меди заданной концентрации. Опустить в одно колено электролизера графитовый электрод, соеденив его предварительно с отрицательным полюсом источника тока. В другое колено электролизера опустить медный электрод, который будет служить анодом, и присоединить его к положительному полюсу источника тока. Включить ток и пропускать его в течение 8-10 минут. Отключить ток, вынуть графитовый электрод и наблюдать на нем красный осадок меди. Затем поменять полярность: медный электрод сделать катодом, а графитовый анодом. Пропускать ток в течение нескольких минут.

Что произошло с осадком меди после пропускания тока? Какие процессы протекали в обоих случаях на катоде и на аноде? Напишите уравнения соответствующих реакций.

ЗАДАНИЕ 2. Электролиз с нерастворимым анодом

Налить в электролизер водный раствор сульфата меди заданной концентрации. Вставить в оба конца электролизера графитовые электроды и подключить их к источнику тока. Пропускать ток в течение 10 минут. Наблюдать выделение газовых пузырьков на аноде. Затем выключить ток и убедиться в том, что на катоде выделилась медь. Написать уравнения электродных реакций.

Лабораторная работа №4. Коррозия металлов

Цель работы: ознакомиться с химической и электрохимической коррозией и методами защиты металлов от коррозии.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: химические стаканы обьемом 50 мл, раствор серной кислоты концентрации 0,1 моль/л, раствор соляной кислоты концентрацией 1 моль/л, раствор сульфата и хлорида меди концентрацией 0,5 моль/л, раствор роданистого натрия и раствор красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ концентрацией 0,5 моль/л, цинковые, медные электроды, железные пластинки покрытые оловом и цинком, кусочки алюминия и цинка, железная стружка, хлорид натрия, уротропин.

ЗАДАНИЕ 1. Электрохимическая коррозия при контакте металлов

В химический стакан налить раствор серной кислоты. Погрузить в раствор цинковую пластинку и наблюдать выделение водорода. Погрузить в этот же стакан медную проволоку, не доводя ее до соприкосновения с цинком. Происходит ли выделение водорода на меди? Прикоснуться медной проволокой к цинковой пластинке. Объяснить выделение водорода на меди в этом случае. Составить схему образовавшегося микрогальванического элемента, написать уравнения протекающих реакций. Как повлиял контакт с медью на коррозию цинка?

ЗАДАНИЕ 2. Влияние ионов хлора на коррозию

Поместить в две пробирки по 2-3 кусочка алюминия и добавить в одну из них раствор сульфата меди, в другую – раствор хлорида меди. Убедиться в том, что отношение алюминия к растворам взятых солей различно. В пробирку, содержащую раствор сульфата меди, добавить немного сухого хлорида натрия. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

ЗАДАНИЕ 3. Защитные свойства металлических покрытий

В 2 пробирки налить по 4-5 мл раствора серной кислоты заданной концентрации и добавить по две капли раствора роданистого натрия и раствора красной кровяной соли. В одну пробирку опустить пластинку железа покрытую, частично цинком, а в другую пластинку железа, частично покрытую оловом. Зафиксировать, в какой из пробирок через несколько минут наблюдается синее окрашивание. Написать схемы микрогальванических элементов и уравнения реакций, протекающих при их работе.

ЗАДАНИЕ 4. Влияние ингибитора на коррозию металлов

Налить в три пробирки по 2-3 мл раствора соляной кислоты. В одну из пробирок поместить кусочек цинка, в другую – железные стружки, в третью – кусочек алюминия. Если в какой – либо из пробирок реакция протекает медленно, нагрейте ее. Когда выделение водорода станет интенсивным, добавьте в каждую из пробирок уротропин. Что наблюдается? Во всех ли случаях уротропин является эффективным ингибитором коррозии?

Требование к оформлению отчетов

1. Указывается название работы;

2. Указывается цель работы;

3. Кратко излагаются теоретические основы работы, записываются расчетные формулы, описываются методики расчетов;

4. Приводятся результаты измерений и расчетов в виде таблиц и графиков;

5. Приводятся выводы по работе.