

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический  
университет»

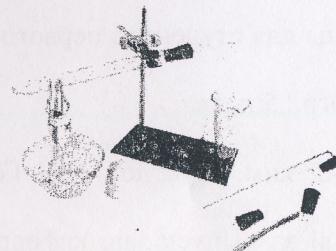
Кафедра химии

**420-2015**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

для самостоятельной подготовки и выполнения  
лабораторных работ № 7-10  
по дисциплине «Химия»

для студентов бакалавриата и специальностей всех  
направлений очной и заочной форм обучения



Воронеж 2015

Составители: канд. техн. наук В.В. Корнеева,  
канд. техн. наук А.Н. Корнеева,  
д-р техн. наук В.А. Небольсин  
УДК 546(07)

Методические указания для самостоятельной подготовки и выполнения лабораторных работ № 7-10 по дисциплине «Химия» для студентов бакалавриата и специальностей всех направлений очной и заочной форм обучения / ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»;  
сост. В.В. Корнеева, А.Н. Корнеева, В.А. Небольсин.

Воронеж, 2015. 38 с.

В методических указаниях отражены теоретические вопросы различных разделов химии для самостоятельной работы студентов при подготовке к выполнению лабораторных работ по этим разделам.

Предназначены для студентов первого и второго курсов.

Ил. 1. Библиогр.: 5 назв.

Рецензент канд. хим. наук, доц. В.П. Горшунова

Ответственный за выпуск зав. кафедрой д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин

Печатается по решению редакционно-издательского совета Воронежского государственного технического университета

© ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2015

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Задача настоящих методических указаний – закрепить и углубить знания студентов при изучении теоретических основ химии. В них подобраны работы, отражающие курс химии, читаемый для металлургических и технологических специальностей Воронежского государственного технического университета.

Методические указания имеют теоретическое введение к каждой работе и рассчитаны на самостоятельную подготовку по соответствующим темам и предварительное ознакомление с содержанием лабораторных работ дома. В конце каждой работы даны вопросы для самоконтроля

## ВЫПИСКА ИЗ ИНСТРУКЦИИ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. При выполнении лабораторных работ по курсу химии обязательно выполнение всех требований по технике безопасности при работе в химических лабораториях и обслуживании электроустановок.
2. К выполнению лабораторных работ студенты допускаются только после беседы с преподавателем или дежурным лаборантом о содержании и порядке выполнения эксперимента, строго соблюдая все указания по технике безопасности, которые даны в методических указаниях при описании опытов.
3. Категорически воспрещается производить различные испытания и опыты, не указанные в руководстве.
4. При нагревании жидкости держать пробирку отверстием в сторону от себя и соседей, находящихся рядом.
5. Все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами проводить в вытяжном шкафу.
6. При работе постоянно следить за тем, чтобы реактивы (особенно кислоты, щелочи) не попадали на лицо, руки и одежду во избежание ожогов, порчи одежды. Рекомендуется,

наливая раствор, держать пробирку и склянку с раствором на некотором расстоянии от себя.

7. При распознавании выделяющегося газа по запаху следует нюхать газ только издали, направляя его струю движением ладони руки от сосуда к себе.

8. Категорически запрещается выливать излишек реактива обратно в склянку, из которой он взят.

9. Не путать пробки от реактивных склянок.

10. Никакие вещества в химической лаборатории нельзя пробовать на вкус.

11. Нельзя бросать в раковину оставшиеся после опытов кусочки металлов и другие твердые предметы.

12. Принимать пищу в лаборатории категорически запрещается.

13. После работы тщательно вымыть руки.

14. Каждый студент должен знать место нахождения простейших средств огнетушения: вода, песок, специальные одеяла, огнетушители, а также уметь ими пользоваться.

15. Все электроприборы и электрические установки общего пользования такие, как вытяжной шкаф, выпрямители электрического тока, включаются только преподавателем или лаборантом.

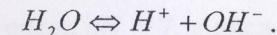
16. В случае необходимости обращаться к преподавателю или лаборанту и использовать аптечку для оказания экстренной помощи.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

### ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

#### Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом и в очень незначительной степени диссоциирует на ионы:



Константа диссоциации воды при 22° С равна

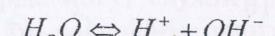
$$K_{diss} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = 1.8 \cdot 10^{-16}.$$

Уравнение для константы диссоциации воды можно записать следующим образом:

$$K_{diss} \cdot C_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}.$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, то в уравнении концентрацию недиссоциированных молекул воды  $C_{H_2O}$  можно считать величиной постоянной. Следовательно, и произведение  $K_{diss} \cdot C_{H_2O}$  является величиной постоянной:  $K_B = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$ .

Из уравнения следует, что для воды произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная (при постоянной температуре). Эта постоянная величина называется ионным произведением воды и обозначается  $K_B$ . Добавление к воде кислот, щелочей и солей смещает равновесие:



Но как бы ни менялись концентрации ионов  $H^+$  и ионов  $OH^-$  в растворе, произведение их остается величиной постоянной (при данной температуре).

Следовательно, ионное произведение воды является величиной постоянной не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов любых веществ.

Численное значение  $K_B$  при комнатной температуре (22-24°C)

$$K_B = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}. \quad (1)$$

При диссоциации молекул воды получается один ион  $H^+$  и один ион  $OH^-$ , поэтому

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Растворы, в которых концентрации водородных и гидроксид-ионов одинаковы составляют  $10^{-7}$  моль/л, называются нейтральными растворами.

Если к чистой воде прибавить кислоту, то концентрация ионов  $H^+$  в растворе повысится и станет больше  $10^{-7}$  моль/л. Но так как произведение  $C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$  есть величина постоянная при данной температуре, то изменяется концентрация ионов  $OH^-$ . Она понизится и станет меньше  $10^{-7}$  моль/л. Таким образом, в растворе любой кислоты  $C_{H^+} > C_{OH^-}$ .

Аналогично можно показать, что в растворе, имеющем щелочную среду  $C_{OH^-} > C_{H^+}$ .

Постоянство ионного произведения воды позволяет, зная концентрацию только одного иона  $H^+$  или  $OH^-$ , вычислить концентрацию другого иона:

$$C_{H^+} = \frac{10^{-14}}{C_{OH^-}} \quad \text{или} \quad C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_{H^+}}$$

В связи с тем, что диапазон изменения концентраций  $H^+$  и  $OH^-$  в водных растворах очень велик, удобно выражать эти концентрации в логарифмическом масштабе, в форме так называемых водородного pH и гидроксильного pOH показателей:

$$pH = -\lg C_{H^+}, \quad pOH = -\lg C_{OH^-}. \quad (2)$$

Логарифмируя соотношение (1), изменяя знаки на противоположные и вводя обозначения (2), получаем

$$pH + pOH = 14.$$

В нейтральной среде  $pH = 7$ , в кислой среде  $pH < 7$ , в щелочной среде  $pH > 7$ .

Концентрация ионов водорода оказывает большое влияние на характер протекания химических реакций в водных растворах. Для ее измерения используются специальные приборы - pH-метры. Ориентировочно определить pH можно с помощью кислотно-основных индикаторов - веществ, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  растворе. Наиболее широко на практике применяются следующие индикаторы: фенолфталеин, лакмус, метиловый оранжевый, метиловый красный.

Изменение цвета индикаторов происходит в определенном интервале pH, который называется интервалом перехода индикатора. Удобно применять универсальные индикаторы, которые представляют собой различные смеси обычных индикаторов. По изменению их окраски сразу можно определить реакцию среды в единицах pH.

### Гидролиз солей

Образующиеся при диссоциации воды ионы  $H^+$  и  $OH^-$  находятся в равновесии с огромным числом недиссоциированных молекул, которые могут служить неисчерпаемым источником ионов, если это равновесие нарушится. Это нарушение равновесия может явиться результатом взаимодействия ионов растворенной соли и ионами воды.

Химическое взаимодействие ионов растворенной соли с ионами  $H^+$  и  $OH^-$  воды, приводящее к образованию малодиссоциированных продуктов (молекул слабых кислот или оснований, ионов кислых или основных солей), называется гидролизом соли.

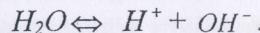
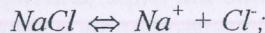
В результате гидролиза изменяются концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе. Поэтому растворы большинства солей имеют кислую или щелочную реакцию.

С точки зрения теории гидролиза соли можно разделить на 4 группы:

### 1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием.

Например  $NaCl$  - соль сильной кислоты  $HCl$  и сильно-го основания  $NaOH$ .

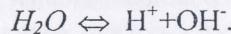
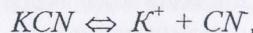
Диссоциация соли и воды выражается уравнениями



Ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  не образуют с ионами  $H^+$  и  $OH^-$  воды слабо диссоциирующих или трудно растворимых соединений. В этом случае равновесие диссоциации воды не нарушается. Таким образом, соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются; растворы их остаются нейтральными,  $pH$  практически равен 7.

### 2. Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием.

Например,  $KCN$  - соль слабой кислоты  $HCN$  и сильного основания  $KOH$ . Диссоциация соли и воды выражается уравнениями

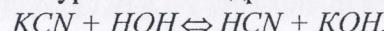


В этом случае ионы  $H^+$  и  $CN^-$  будут взаимодействовать друг с другом, образуя молекулы слабодиссоциирующей кислоты  $HCN$  ( $K_{diss} = 7,2 \cdot 10^{-10}$ ). Ионное уравнение гидролиза  $KCN$  имеет вид:

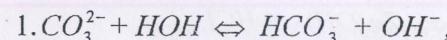


Избыток ионов  $OH^-$  означает, что раствор соли имеет щелочную реакцию и его  $pH > 7$ . Продукты гидролиза - ионы  $OH^-$  и молекулы  $HCN$  - в свою очередь взаимодействуют друг с другом. Поэтому гидролиз - процесс обратимый. Прямая реакция - гидролиз соли, обратная - реакция нейтрализации.

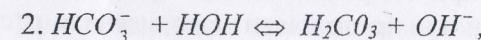
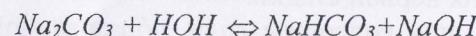
Молекулярное уравнение гидролиза  $KCN$ :



Соли, образованные сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, подвергаются ступенчатому гидролизу с образованием кислых солей. Например, при растворении в воде карбоната натрия  $Na_2CO_3$  - соли слабой двухосновной кислоты - взаимодействие ионов  $CO_3^{2-}$  с ионами воды протекает в две стадии



$$\downarrow \quad K_{diss}^{HCO_3^-} = 5,6 \cdot 10^{-11},$$



$$\downarrow \quad K_{diss}^{H_2CO_3} = 4,3 \cdot 10^{-7},$$



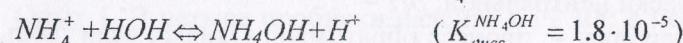
Более сильно выражен гидролиз по первой ступени.

Это объясняется тем, что ион  $HCO_3^-$  является более слабым электролитом, чем молекула  $H_2CO_3$ . Кроме того, появление в растворе избытка ионов  $OH^-$  приводит к смещению равновесия влево, т.е. в направлении образования кислой соли.

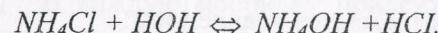
Таким образом, при гидролизе соли слабой многоосновной кислоты и сильного основания образуется кислая соль.

### 3. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием.

Например,  $NH_4Cl$  образована слабым основанием  $NH_4OH$  и сильной кислотой  $HCl$ . С ионами воды будут, следовательно, взаимодействовать ионы  $NH_4^+$ :



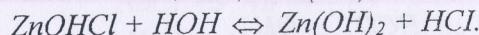
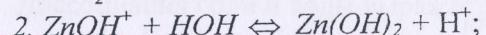
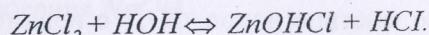
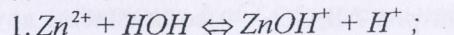
Молекулярное уравнение гидролиза соли  $NH_4Cl$  можно записать так:



Избыток ионов  $H^+$  означает, что раствор соли  $NH_4Cl$  имеет кислую реакцию и его  $pH < 7$ .

Гидролиз солей, образованных основаниями двух- и многовалентных металлов и сильной кислотой, протекает ступен-

что. Например, при растворении  $ZnCl_2$  в воде реакция протекает в две стадии:

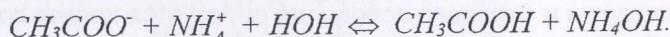


При обычных условиях гидролиз данной соли практически заканчивается на первой стадии.

Таким образом, при гидролизе соли, образованной слабым основанием двух- или многовалентного металла и сильной кислотой, обычно получается основная соль.

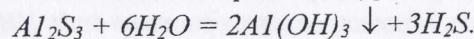
#### 4. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Например, соль  $CH_3COONH_4$  - сильный электролит. При диссоциации его образуются ионы  $CHCOO^-$  и  $NH_4^+$ . Оба иона соли взаимодействуют с ионами воды, образуя слабодиссоциирующие электролиты  $CH_3COOH$  и  $NH_4OH$ . Ионное уравнение гидролиза этой соли имеет вид:

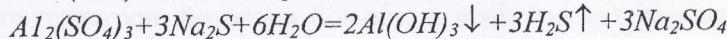


Так как константы диссоциации продуктов гидролиза -  $NH_4OH (1,79 \cdot 10^{-5})$  и  $CH_3COOH (1,75 \cdot 10^{-5})$  - почти одинаковы, то и связывание ионов  $H^+$  и  $OH^-$  воды происходит в одинаковой степени, поэтому реакция среды растворе остается практически нейтральной:  $pH = 7$ .

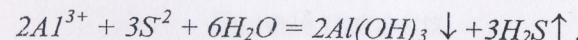
Гидролиз - процесс обратимый. Однако, если соль образована очень слабыми кислотой и основанием, то гидролиз идет практически до конца. Например, взаимодействие сульфида алюминия с водой выражается уравнением:



Соль  $Al_2S_3$  не может быть получена слиянием растворов солей  $Al(SO_4)_3$  и  $Na_2S$ . Происходит реакция



или



Равновесие гидролиза характеризуется степенью гидролиза соли. Степенью гидролиза называется число, показывающее, какая часть от общего количества растворенной соли подвергается гидролизу, и обозначается  $h\%$ :

$$h\% = \frac{\text{число гидролизованных молей соли}}{\text{общее число молей растворенной соли}} \cdot 100\%$$

При повышении температуры усиливается диссоциация воды, т.е. повышается концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Поэтому степень гидролиза соли с повышением температуры раствора увеличивается.

При разбавлении раствора соли степень гидролиза возрастает. Следовательно, изменяя температуру и концентрацию соли в растворе, можно сместить равновесие гидролиза в том или другом направлении.

Цель работы: определение среды растворов солей, изучение гидролиза солей, исследование влияния температуры и концентрации соли на смещение равновесия гидролиза.

### Экспериментальная часть

#### Реакция среды растворов различных солей

Опыт 1. В четыре пробирки налейте по 2 мл: в первую - дистиллированной воды, во вторую - раствора  $Na_2CO_3$ , в третью - раствора  $Al_2(SO_4)_3$ , в четвертую - раствора  $KNO_3$  или  $K_2SO_4$ . В каждую пробирку прилейте по несколько капель нейтрального (фиолетового) раствора лакмуса или поместите по маленькому кусочку красной и синей лакмусовой бумаги. Сравните окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в воде.

Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

Опыт 2. Получите у преподавателя раствор,  $pH$  которого нужно определить. Ознакомьтесь с инструкцией, которая помещена на обложке книжки с универсальной индикаторной бумагой. Проделайте опыт согласно инструкции, сделайте вывод о величине  $pH$  исследуемого раствора. Укажите реакцию среды и вычислите концентрацию ионов водорода.

#### Влияние разбавления раствора и температуры на смещение равновесия гидролиза

Опыт 3. Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида сурьмы (III) и добавьте в него по каплям дистиллированной воды до образования осадка. Напишите уравнения реакций гидролиза, считая, что до разбавления гидролиз практически протекает по первой ступени. После разбавления усиливается вторая ступень гидролиза и образуется продукт разложения дигидроксохлорида сурьмы (III).

Раствор с полученным осадком сохраните для следующего опыта.

Опыт 4. К раствору с осадком, полученным в опыте 3, прилейте  $HCl$  до растворения осадка, затем снова добавьте воду. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям. Как влияет изменение концентрации ионов водорода в данном случае на равновесие гидролиза?

Опыт 5. Налейте в пробирку 2 мл раствора хлорида железа (III). Нагрейте раствор до кипения. Что происходит? Объясните результаты опыта, напишите уравнение гидролиза.

Опыт 6. К 2 мл раствора уксусного натрия  $CH_3COONa$  прибавьте 1-2 капли фенолфталеина и нагрейте до кипения. Обратите внимание на появление розовой окраски, исчезающей при охлаждении раствора.

Напишите ионное и молекулярное уравнение гидролиза уксусного натрия. Объясните наблюдаемые явления, имея в виду, что фенолфталеин служит индикатором на ионы  $OH^-$ .

#### Полный гидролиз

Опыт 7. К 1-2 мл раствора соли алюминия  $Al_2(SO_4)_3$  прилейте такой же объем соды  $Na_2CO_3$ .

Напишите уравнение гидролиза.

#### Контрольные вопросы

1. Ионное произведение воды.
2. Водородный показатель  $pH$ .
3. Индикаторы.
4. Гидролиз солей.
  - 4.1. Степень гидролиза.
  - 4.2. Влияние температуры, разбавления раствора и природы солей на степень гидролиза.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

### ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы составляют 4/5 известных элементов (82 из 107). Это определяет их огромное практическое значение.

Характерные свойства металлов - высокие тепло- и электропроводность.

Металлы - проводники первого рода. Способность металла проводить электричество обусловлена наличием в их кристаллических решетках свободных электронов, которые при наложении электрического поля получают направленное движение. С повышением температуры электропроводность металлов уменьшается, с понижением температуры увеличивается, и в области, близкой к абсолютному нулю, у многих металлов наблюдается сверхпроводимость.

Металлы обладают высокой пластичностью, благодаря чему поддаются ковке, прокатке, вытягиванию в проволоку (волочению), штамповке.

## Химические свойства металлов

Химические свойства металлов определяются способностью их атомов сравнительно легко отдавать валентные электроны и превращаться в положительно заряженные ионы. В связи с этим металлы в свободном состоянии могут быть только восстановителями.

### Взаимодействие металлов с водой

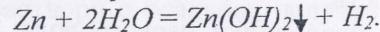
В зависимости от природы металла возможны следующие случаи их взаимодействия с водой:

1) Окисление металла, сопровождающееся выделением водорода и образованием растворимого гидроксида - щелочи:



Указанный тип взаимодействия характерен для щелочных и щелочноземельных металлов.

2) Окисление металлов водой, сопровождающееся выделением водорода и образованием нерастворимых или малорастворимых гидроксидов на поверхности металла:



Этот часто встречающийся вид взаимодействия характерен для d-металлов IV периода (кроме меди), f-, p- элементов, а также для бериллия и кадмия.

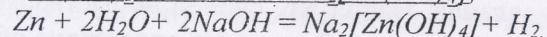
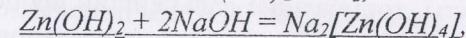
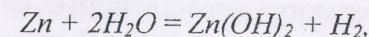
Образование нерастворимых гидроксидов тормозит дальнейшее взаимодействие металлов с водой. Торможение (или полное прекращение) химического процесса за счет образования продуктов взаимодействия называется пассивированием.

3) Химическое взаимодействие с водой отсутствует, если металлы стоят в электрохимическом ряду напряжений после водорода. В этом случае окислительная активность воды оказывается недостаточной для перевода металла в устойчивое окисленное состояние.

## Отношение металлов к водным растворам щелочей

С водными растворами щелочей могут взаимодействовать те металлы, которые в присутствии ионов  $OH^-$  склонны к образованию анионных комплексов. Это металлы, оксиды и гидроксиды которых имеют амфотерный характер.

Окисление металла происходит за счет взаимодействия с водой (сопровождается выделением водорода), щелочь же способствует растворению образующегося гидроксида:



Указанные реакции протекают тем легче, чем устойчивее образующиеся комплексные анионы  $[Me(OH)_m]^{n-}$ . Наиболее устойчивы комплексные анионы у цинка, алюминия, бериллия. Поэтому эти металлы достаточно легко растворяются в водных растворах щелочей.

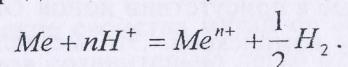
В то же время  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$  и др. вследствие неустойчивости их гидроксоанионов взаимодействуют с растворами щелочей лишь в мелкораздробленном состоянии и при длительном нагревании.

### Взаимодействие металлов с кислотами

В случае взаимодействия металлов с кислотами в качестве окислителя выступает либо гидратированный ион водорода ( $H_3O^+$ ), либо анионы кислоты.

Реакции окисления металлов ионами водорода протекают в водных растворах тех кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств. Такими кислотами являются соляная, разбавленная серная, фосфорная и др., в том числе все органические кислоты.

Взаимодействие металлов с кислотами этого типа можно схематично представить следующим уравнением:



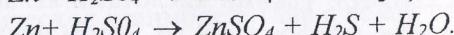
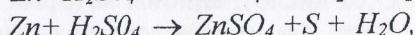
Восстанавливать водород из растворов кислот могут только металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода.

В некоторых случаях взаимодействия с кислотами на поверхности металлов образуются нерастворимые или малорасторимые продукты, тормозящие дальнейший процесс окисления-восстановления. Например, свинец не растворяется в разбавленной серной и соляной кислотах вследствие образования нерастворимых солей  $PbSO_4$ ,  $PbCl_2$ . Нерастворимые продукты чаще всего образуются при взаимодействии металлов с фосфорной, угольной, сернистой, плавиковой, синильной, серово-водородной кислотами.

В концентрированной серной кислоте окислителем являются недиссоциированные молекулы  $H_2SO_4$ .

Концентрированная серная кислота - очень сильный окислитель, особенно при нагревании. Она окисляет многие металлы, в том числе и такие, которые в ряду напряжений расположены правее водорода (медь, серебро, ртуть).

Основными продуктами взаимодействия металлов с концентрированной серной кислотой являются сульфат данного металла,  $SO_2$  и вода. При взаимодействии с активными металлами имеет место более глубокое восстановление серной кислоты - до элементарной серы и сероводорода:



Чистые металлы: железо, хром, алюминий, стоящие в ряду напряжений значительно левее водорода, практически не растворяются в концентрированной серной кислоте (хотя легко растворяются в разбавленной  $H_2SO_4$  с выделением водоро-

да). Устойчивость этих металлов в концентрированной кислоте обусловлена образованием плотной пленки соответствующих оксидов, не взаимодействующих с кислотой и предохраняющих металлы от дальнейшего разрушения.

Концентрированная азотная кислота не действует на золото, платину, палладий, родий, иридий, tantal, железо, алюминий и хром пассивируются ею (как и холодной концентрированной серной кислотой).

Образование тех или иных продуктов взаимодействия азотной кислоты с другими металлами зависит от концентрации  $HNO_3$ , активности металла и температуры.

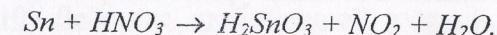
При окислении азотной кислотой металлы, как правило, превращаются в нитраты, продуктами же восстановления самой азотной кислоты могут быть оксид азота (IV), оксид азота (II), оксид азота (I), свободный азот и аммиак, который с избытком  $HNO_3$  образует нитрат аммония.

Чем более разбавлена кислота и чем активнее металл, с которым она взаимодействует, тем глубже идет восстановление азотной кислоты.

При взаимодействии  $HNO_3$  с металлами водород, как правило, не выделяется, он окисляется азотной кислотой до воды.

Следует иметь в виду, что во многих случаях при действии азотной кислоты на металлы образуется смесь различных азотосодержащих соединений, в которой преобладает какое-либо из них.

При взаимодействии концентрированной  $HNO_3$  с тяжелыми металлами основным продуктом восстановления азотной кислоты является  $NO_2$ , со щелочными и щелочноземельными –  $N_2O$ . Концентрированная  $HNO_3$  окисляет олово до малорасторимой оловянной кислоты:



Разбавленная  $HNO_3$  с тяжелыми металлами в основном восстанавливается до  $NO$ , со щелочными, щелочноземельными, а также с оловом и железом - до  $NH_3$  и  $NH_4NO_3$ .

Влияние концентрации азотной кислоты на характер продуктов взаимодействия с металлами подробно изучен на примере железа. Достаточно разбавленная  $HNO_3$  восстанавливается железом до  $NH_4NO_3$ , с повышением концентрации  $HNO_3$  основным продуктом восстановления становится  $NO$ ; достаточно концентрированная  $HNO_3$  (выше 25%) восстанавливается железом до  $NO_2$ .

Цель работы: изучение химических свойств металлов - отношение их к воде, кислотам, щелочам.

### Экспериментальная часть

#### Получение свободных металлов

Опыт 1. В пробирку налейте 2 мл 0,1 Н раствора ацетата свинца и опустите в него кусочек цинка. Наблюдайте выделение свинца на цинке. Почему выделяется свободный свинец? Напишите уравнение реакции.

Опыт 2. В пробирку налейте 2 мл раствора медного купороса и в неё опустите железную кнопку (скрепку). Через некоторое время наблюдайте выделение меди на железе и изменение голубого цвета раствора. Напишите уравнение реакции.

#### Отношение металлов к воде

Опыт 3. Маленький кусочек натрия с помощью пинцета бросьте в кристаллизатор с водой, в которую добавлен фенолфталеин. Накройте кристаллизатор стеклом. Наблюдайте течение опыта. Составьте уравнение реакции в ионном и молекулярном виде.

Опыт 4. Маленький кусочек кальция бросьте в пробирку с водой, в которую добавлен фенолфталеин. Составьте уравнение реакции в ионном и молекулярном виде.

Опыт 5. Амальгамированную пластинку алюминия смочите водой и оставьте на воздухе. Обратите внимание на образование хлопьевидного осадка на поверхности пластиинки. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде. При написании уравнения учтите, что амальгамирование необходимо для разрушения пассивной пленки на алюминии.

Опыт 6. Пластиину меди опустите в дистиллированную воду. Взаимодействует ли медь с водой? Изменился ли цвет пластиинки?

#### Действие кислот на металлы

Опыт 7. Действие соляной кислоты на металлы. Испытайте действие соляной кислоты на железо, цинк, алюминий и медь. Возьмите четыре пробирки. В каждую из них поместите по кусочку металла и прилейте 2-3 мл кислоты. Запишите свои наблюдения о различной растворимости металлов и составьте уравнение реакций. Следует учитывать, что взаимодействие железа с соляной кислотой приводит к образованию соли железа (II).

Опыт 8. Действие разбавленной серной кислоты. Повторите предыдущий опыт, но вместо соляной кислоты прилейте в каждую пробирку 2-3 мл разбавленной серной кислоты. Запишите свои наблюдения и составьте уравнения реакций, учитывая, что при растворении железа в разбавленной серной кислоте получаются соли железа (II).

Опыт 9. Действие концентрированной серной кислоты на медь. В пробирку налейте 1 мл концентрированной серной кислоты. В эту же пробирку опустите кусочек меди. Идет ли реакция? Если нет, то нагрейте пробирку. Какой газ выделяется? Запишите уравнение реакции.

Опыт 10. Действие разбавленной азотной кислоты на медь. Кусочек меди поместите в пробирку, налейте разбавленной азотной кислоты. Пробирку нагрейте. Запишите уравнение реакции.

Опыт 11. Действие концентрированной азотной кислоты на медь и олово. В одну пробирку насыпьте немного медных стружек, а в другую - оловянных и налейте по 1 мл концентрированной азотной кислоты. Обратите внимание на цвет выделившегося газа. Напишите уравнение реакции. (Работать в вытяжном шкафу).

#### Действие щелочи на металлы

Опыт 12. Возьмите четыре пробирки, поместите в каждую из них по кусочку железа, цинка, алюминия и меди и прилейте по 2-3 мл 30%-ного раствора щелочи. Слегка нагрейте пробирки. Запишите свои наблюдения и уравнения реакций.

#### Контрольные вопросы

1. Причины высоких электропроводности, теплопроводности и пластичности металлов.
2. Отношение металлов к воде.
3. Взаимодействие металлов с соляной и разбавленной серной кислотами.
4. Отношение металлов к концентрированным серной и азотной кислотам.
5. Взаимодействие металлов со щелочами.
6. Способы получения и глубокой очистки металлов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимические процессы связаны со взаимным превращением химической и электрической энергии. Эти процессы представляют собой очень большую область явлений, из которых наиболее важными являются возникновение разности потенциалов и получение электрической работы за счет химических реакций - гальванические элементы – и протекание хи-

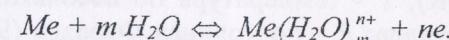
мических реакций за счет затраченной электрической энергии - электролиз.

#### Гальванические элементы

##### Возникновение скачка потенциалов на границе металл - электролит.

Согласно современным представлениям, кристаллическая решетка металлов построена из ионов. При погружении металла в воду ионы его поверхностного слоя под воздействием полярных молекул воды переходят в раствор, что приводит к появлению на поверхности металла избытка свободных электронов. Раствор приобретает положительный заряд, а металл - равный по величине заряд противоположного знака.

Накопление ионов металла в растворе начинает тормозить дальнейшее растворение металла. В результате устанавливается равновесие:



Концентрация ионов в растворе и соответственно избыток свободных электронов на поверхности металла зависит от природы металла: чем активнее металл, тем больше ионов он посыпает в раствор.

Аналогичная картина наблюдается и при погружении металла в раствор собственной соли, в котором находятся ионы металла  $Me^{n+}$ . Только в этом случае облегчается переход ионов из раствора в металл, и равновесие устанавливается при другом по сравнению с чистой водой соотношении положительных и отрицательных зарядов в растворе и на поверхности металла.

Для неактивных металлов равновесная концентрация ионов металла в растворе очень мала. Если такой металл погрузить в раствор его соли, то катионы металла будут переходить из раствора на поверхность металла. В этом случае металл приобретает положительный заряд, а раствор соли из-за избытка анионов - отрицательный.

Таким образом, при погружении металла в воду или в раствор соли данного металла на поверхности раздела металл - электролит образуется двойной электрический слой, обуславливающий скакок потенциала или разность потенциалов. Этую разность потенциалов принято называть электронным потенциалом  $\varepsilon_{Me}$ . Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации ионов металла в растворе и от температуры. Эта зависимость выражается формулой Нернста:

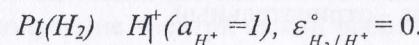
$$\varepsilon_{Me} = \varepsilon_{Me}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

где  $\varepsilon_{Me}$  - электродный потенциал металла;  $\varepsilon_{Me}^{\circ}$  - стандартный электродный потенциал, измеренный при активности раствора  $a = 1$  (м/л);  $R$  - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль•К);  $T$  - температура по абсолютной шкале;  $n$  - валентность металла;  $F$  - постоянная Фарадея (96500 Кл);  $a$  - активность ионов металла в растворе. Для разбавленных растворов активность может быть заменена концентрацией, т.е.  $a = c$ .

Подставив в формулу Нернста численные значения  $R$ ,  $T$  и заменив натуральный логарифм десятичным, получим для 25°C (298 K):

$$\varepsilon_{Me} = \varepsilon_{Me}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg C_{Me^{n+}}.$$

Ряд напряжений. Абсолютное значение электродного потенциала металла измерить невозможно, поэтому измеряют разность потенциалов между данным металлом и электродом сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения, потенциал которого условно принят за нуль, используют водородный электрод. Его схематически можно изобразить следующим образом:



Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях ( $T = 298K, C = 1$  м/л), называются стандартными.

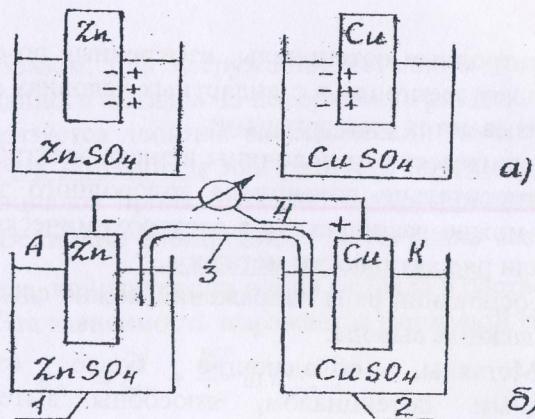
В зависимости от величины и знака электродного потенциала относительно потенциала водородного электрода все металлы можно расположить в электрохимический ряд напряжений, или ряд активности металлов.

На основании ряда напряжений можно сделать два практически важных вывода:

1. Металлы, обладающие более отрицательным электродным потенциалом, способны вытеснить менее активные из водных растворов их солей.
2. Металлы, имеющие более отрицательный электродный потенциал по сравнению с водородным электродом, вытесняют водород из растворов кислот.

#### Электродвижущие силы (э.д.с.). Гальванический элемент.

Возьмем два электрода: цинковую пластину, опущенную в раствор  $ZnSO_4$  и медную - опущенную в раствор  $CuSO_4$ . В соответствии с положением в ряду напряжений  $Zn$  обладает большей способностью к растворению и поэтому посыпает ионы цинка в раствор. В результате этого цинковая пластина заряжается отрицательно, а прилегающий к ней раствор электролита - положительно. Напротив, на медном электроде наблюдается тенденция к осаждению ионов  $Cu^{2+}$ , в результате чего на пластине появляются избыточные положительные заряды, раствор при этом заряжается отрицательно. На обоих электродах устанавливается равновесие, которое характеризуется определенным значением электродного потенциала, знак которого соответствует заряду поверхности электрода по отношению к раствору: для цинка -отрицательный, для меди - положительный.



Механизм возникновения э.д.с.:

- цинковый и медный электроды;
- гальванический элемент: 1 и 2 - электрохимические ячейки; 3 - электролитический ключ; 4 - гальванометр

Если эти электроды соединить металлической проволокой, а ячейки электрическим ключом, то равновесие нарушается, так как избыточные электроны будут переходить с цинковой пластины на медную и гальванометр покажет наличие электрического тока.

На отрицательном электроде (аноде) будет протекать процесс окисления:  $Zn = Zn^{2+} + 2e$ .

На положительном электроде (катоде) – процесс восстановления:  $Cu^{2+} + 2e = Cu$ .

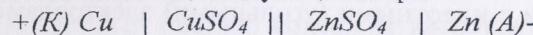
Суммирование уравнений этих процессов дает химическую реакцию:  $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ , которая и является источником э.д.с. данного гальванического элемента.

Гальваническими элементами называются устройства, применяемые для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию.

Электродвижущая сила - величина положительная. Она равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A.$$

Рассмотренный выше медно-цинковый элемент можно схематически записать следующим образом:



Его э.д.с. рассчитаем, используя формулу Нернста:

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{Cu}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg C_{Cu^{2+}} - \varepsilon_{Zn}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \lg C_{Zn^{2+}}$$

После преобразования получим:

$$E = \varepsilon_{Cu}^{\circ} - \varepsilon_{Zn}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}$$

При стандартных условиях:

$$(C_{Cu^{2+}} = 1 \text{ моль/л}, C_{Zn^{2+}} = 1 \text{ моль/л}) E = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

### Электролиз

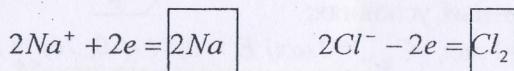
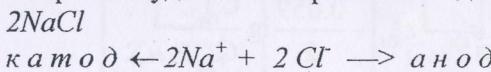
Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита. Устройство, в котором осуществляют электролиз, называют электролизером.

Если в гальваническом элементе энергия химической реакции преобразуется в электрический ток, то в электролизере идет обратный процесс – преобразование электрической энергии в химическую. Как при электролизе, так и в гальваническом элементе, на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление. Однако в случае электролиза анодом служит положительный электрод, а, катодом – отрицательный, так как процесс в электролизере является обратным процессу в гальваническом элементе.

При электролизе могут быть использованы инертные и активные (расходуемые) аноды. Активные аноды окисляются и переходят в раствор в виде ионов. Инертные аноды являются передатчиками электронов, а сами химически не изменяются.

В качестве инертных анодов используют графит, уголь, платину и т.п.

Электролиз расплавов. Рассмотрим электролиз расплава поваренной соли с инертными (угольными) электродами. При пропускании через расплав постоянного тока появляется направленное движение ионов к электродам: катионов натрия к катоду, анионов хлора - к аноду, при этом на катоде происходит восстановление ионов натрия, а на аноде - окисление хлорид-ионов. Сущность протекающего в данном случае процесса электролиза удобно изобразить в виде схемы:



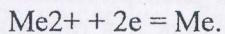
#### Электролиз водных растворов электролитов.

В данном случае в процессах, протекающих на электродах, могут участвовать молекулы воды.

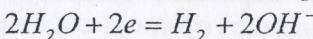
##### a) Закономерности восстановительных процессов на катоде.

Металлы условно можно разделить на 3 группы:

1. Металлы, имеющие стандартные электродные потенциалы больше, чем у водорода (от Си до Аи). При электролизе их ионы полностью восстанавливаются на катоде:



2. Металлы, имеющие малые величины стандартных электродных потенциалов (от Li до Al). Их ионы не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды с выделением водорода:



3. Металлы, имеющие стандартные электродные потенциалы меньшие, чем у водорода, но большие, чем у алюминия (от Al до H2). При электролизе на катоде одновременно выделяются металл и водород. Однако, регулируя концентрацию

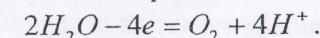
электролита, температуру, плотность тока, можно добиться преимущественного осаждения металла.

Если водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  сначала будут восстанавливаться катионы  $\text{Ag}^+$  ( $E_{\text{Ag}}^\circ = 0.8V$ ), затем катионы  $\text{Cu}^+$  ( $E_{\text{Cu}}^\circ = 0.34V$ ) и последними - катионы  $\text{Fe}^{2+}$  ( $E_{\text{Fe}}^\circ = -0.44V$ ).

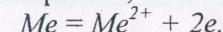
##### b) Закономерности процессов, протекающих на аноде.

Характер реакций, протекающих на аноде, зависит от материала анода.

1. На нерастворимом (инертном) аноде происходит окисление анионов бескислородных кислот ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Если же раствор содержит анионы кислородных кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), то окисляются не анионы, а молекулы воды с выделением кислорода:

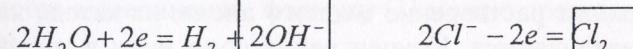
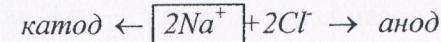


2. Растворимый анод при электролизе сам подвергается окислению, т.е. растворяется, посыпая свои ионы в раствор:

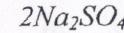


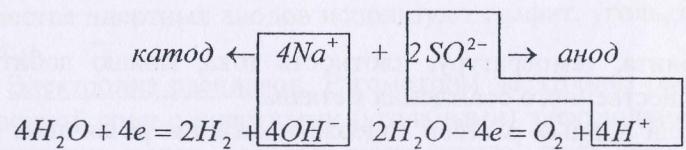
Рассмотрим несколько примеров электролиза водных растворов электролитов:

##### a) Электролиз раствора $\text{NaCl}$ с угольными электродами:



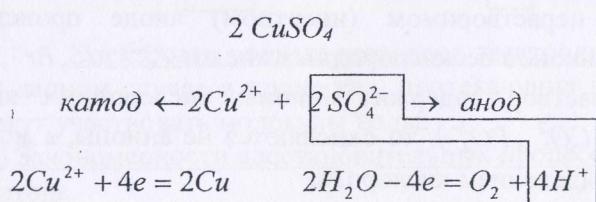
##### b) Электролиз раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4$ с инертными электродами:



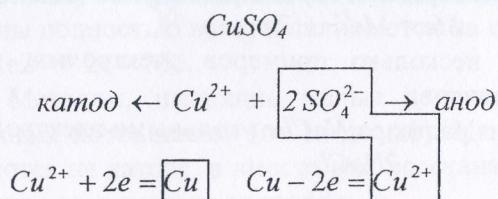


Из приведенной схемы видно, что процесс электролиза раствора сульфата натрия сводится к электролизу воды. При этом в катодном пространстве образуется раствор щелочи  $\text{NaOH}$ , а в прианодном пространстве - раствор кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Если анодное и катодное пространство не разделены перегородкой, то ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  образуют воду.

в) Электролиз раствора  $\text{CuSO}_4$  с инертным анодом:

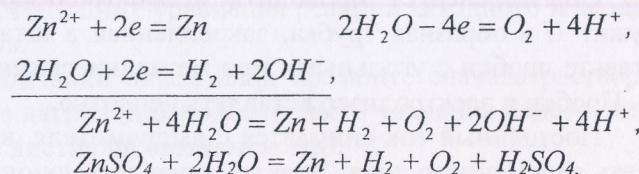
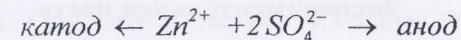


г) Электролиз раствора  $\text{CuSO}_4$  с медным анодом:



Происходит растворение медного анода, на катоде катионы восстанавливаются. Концентрация соли меди в растворе остается практически постоянной. Этот процесс применяется для электролитической очистки меди (электролитическое рафинирование).

д) Электролиз раствора  $\text{ZnSO}_4$  с инертным анодом:  
 $\text{ZnSO}_4$



### Законы Фарадея

I закон. Массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор электролита.

II закон. Однаковые количества электричества выделяют при электролизе на электродах эквивалентные массы различных веществ.

Из законов Фарадея вытекает уравнение:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot Q}{F} = \mathcal{E} \frac{J \cdot t}{96500}, \quad (1)$$

где  $m$  - масса окисленного или восстановленного вещества, г;  $\mathcal{E}$  - эквивалент вещества;  $Q$  - количество кулонов электричества, прошедшего через электролит ( $Q = J \cdot t$ , где  $J$ -сила тока, А;  $t$ -продолжительность электролиза, с).

Так как  $\mathcal{E} = \frac{A}{n}$ , где  $A$ - атомная масса элемента;  $n$  - его за-

рядность в соединении, формулу (1) можно представить в виде:

$$m = \frac{A \cdot J \cdot t}{n \cdot 96500}, \quad (2)$$

Цель работы: изучить процессы электролиза, выявить влияние природы электродов и растворов электролитов на характер их протекания.

### Экспериментальная часть

Опыты следует проводить в электролизере, которым служит  $U$ -образная трубка, закрепленная в штативе. В нее вставьте пробки с угольными или металлическими электродами. Пробки в электролизер вставлять неплотно.

Постоянный ток снимается с выпрямителя, включенного в сеть переменного тока. Электролизер во всех опытах заполняйте электролитом до половины его объема. Электроды перед каждым опытом тщательно промывайте дистиллированной водой, а после выделения металла на угольном электроде очищайте его с помощью наждачной бумаги.

Ознакомьтесь с выпрямителем, найдите клеммы для подключения входного напряжения и для снятия выпрямленного тока. При включении выпрямителя в сеть следите за тем, чтобы напряжение в сети соответствовало номинальному напряжению выпрямителя.

Опыт 1. Электролиз раствора хлорида меди ( $\text{II}$ ) или хлорида олова ( $\text{II}$ ).

Заполните электролизер 5%-ным раствором хлорида меди ( $\text{II}$ ) или хлорида олова ( $\text{II}$ ). В оба колена электролизера опустите угольные электроды, соедините их с источником постоянного тока. Наблюдайте на катоде осаждение слоя меди или появление блестящих кристаллов металлического олова. Окисление или восстановление происходит на катоде? Напишите уравнение реакции катодного процесса.

Через 4-5 минут выключите ток и поднесите к аноду бумагку, смоченную иодидом калия. Что наблюдается? Какое вещество выделилось на аноде? Напишите уравнение анодного процесса. Электрод (анод) промойте после опыта сначала раствором тиосульфата натрия, затем водой.

Опыт 2. Электролиз раствора иодида калия.

Заполните электролизер 5%-ным раствором иодида калия. Добавьте в катодное пространство несколько капель фенолфталеина, а в анодное пространство - несколько капель раствора крахмала. Опустите в раствор угольные электроды, включите ток. Объясните изменение цвета раствора вблизи электродов. Напишите уравнения реакций катодного и анодного процессов.

По окончании опыта анод промойте сначала раствором тиосульфата натрия (для более полного удаления йода) и лишь после этого дистиллированной водой.

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата натрия.

Заполните электролизер 5%-ным раствором сульфата натрия. В оба колена трубы добавьте по несколько капель раствора нейтрального лакмуса. Опустите в раствор угольные электроды, включите ток, наблюдайте явления, происходящие на электродах. Напишите уравнения реакций соответствующих процессов.

Опыт 4. Электролиз раствора сульфата меди с графитовым и медным электродами.

Налейте в электролизер 5%-ный раствор сульфата меди, опустите в него угольные электроды, включите ток. Через несколько минут выключите ток, отметьте красный налет меди на катоде. Напишите уравнения реакций катодного и анодного процессов.

Поменяйте электроды местами (так, чтобы анодом стал электрод, покрытый слоем меди), снова пропустите электрический ток. Что происходит с медью на аноде? Какое вещество выделяется на катоде? Напишите уравнения реакций катодного и анодного процессов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

### СВОЙСТВА d - ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Металлы, в атомах которых заполняется d - подуровень, представляет собой большое семейство, состоящее из 30 элементов, располагающихся в серединах больших периодов 4, 5, 6. Заполнение электронами подуровня d вместо внешнего подуровня создает ряд специфических свойств, закономерно изменяющихся в пределах каждого периода.

Физические свойства d-металлов, как и всех элементов, определяются строением их атомов и их упаковкой в кристаллических решетках.

Специфика свойств d-металлов определяется тем, что пополнение электронами вакантного подуровня d вызывает сокращение радиуса атома до тех пор, пока этот подуровень не заполняется непарными электронами, т.е. до накопления в нем 5 электронов. Дальнейшее пополнение электронами подуровня приводит к накоплению электронных пар и уменьшению числа непарных электронов, что приводит вновь к увеличению радиуса атома.

Атом с наполовину законченным подуровнем d обладает значительной устойчивостью, что приводит к ослаблению металлических свойств в кристаллическом состоянии, так как число электронов проводимости снижается и все свойства, определяемые металлическими обменными связями, перестают быть характерными: электропроводность, пластичность и прочность кристаллов.

Таким строением атома в IV периоде обладает *Mn*; несмотря на малый радиус атома, его металлические свойства резко снижены по сравнению с другими металлами. Свойства его электронных аналогов *Tc* и *Re*, находящихся в V и VI периодах, тоже отклоняются от характерных для металлов, но в меньшей степени, так как их внешние электроны находятся на более далеких от ядра энергетических уровнях и более подвижны.

Так, у *Mn* наблюдается резкое снижение температуры плавления по сравнению с соседними металлами, что указывает на большое ослабление металлической связи между атомами. У *Tc* и *Re* такого резкого падения температуры плавления нет, так как они обладают более явными металлическими свойствами.

#### Химические свойства d- металлов

Химические свойства d-металлов определяются степенью заполнения электронами подуровня d, а также возможностью возбуждения электронов подуровня d и подуровня S для образования валентных связей.

Все d-элементы делятся на два семейства - от  $d^1s^2$  до  $d^5s^2$  и от  $d^6s^2$  до  $d^{10}s^2$ , отличающиеся по химическим свойствам.

Для первого семейства характерны соединения, соответствующие высшей степени окисления атомов, тогда как для второго семейства эти соединения малохарактерны, за исключением аналогов железа *Ru* и *Os*.

Все соединения d-металлов в зависимости от окисления можно разделить на три группы:

а) соединения высшей степени окисления (от +4 до +8);

б) соединения промежуточной степени окисления (от +4 до +3);

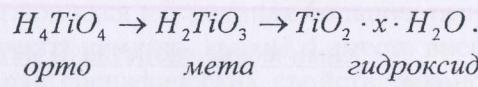
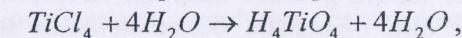
в) соединения низшей степени окисления (+2, +1).

Соединениями высшей степени окисления свойственны ковалентно-полярные связи, приближающие эти соединения к соединениям p - элементов этих же групп.

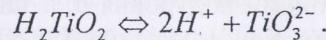
Галиды и оксиды d-металлов высшей степени окисления имеют неметаллический (кислотообразующий) характер и должны рассматриваться как галогеноангидриды или ангидриды соответствующих кислот. Например, титан проявляет степени окисления +4, +3, и +2. В свойствах тетрахлорида  $TiCl_4$  не проявляется признаков ионной связи: это легколету-

чая жидкость ( $t_{\text{пл}} = -23 \text{ С}$ ,  $t_{\text{кип}} = 136 \text{ С}$ ), электрического тока не проводит, молекула обладает тетрагональной симметрией (метан, алмаз).

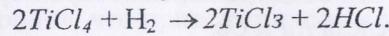
Гидролиз этого соединения идет в определенных условиях практически необратимо по уравнению:



Метатитановая кислота способна диссоциировать в водных средах (однако эта способность ничтожно мала):



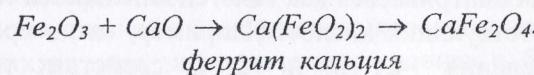
Соединения d-металлов высшей степени окисления в химических реакциях могут выступать как окислители, так как их устойчивость уменьшается, а следовательно, окислительная активность увеличивается от подгруппы титана до подгруппы железа. В частности, тетрахлорид титана можно рассматривать как окислитель:



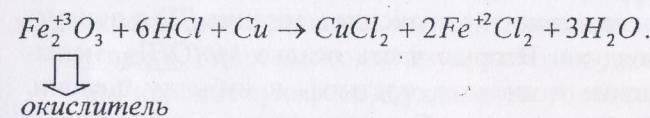
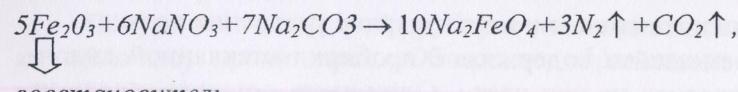
Наблюдается большое сходство между соединениями титана высшей степени окисления и соответствующими соединениями p - элементов IV группы ( $TiCl_4$  -  $SnCl_4$ ;  $TiO_2$  -  $SiO_2$  и т.д.).

Соединения промежуточной степени окисления сохраняют значительный процент ковалентно-полярной связи, т.е. процент ионности у них невысок. Так, например,  $Ti_2O_3$  кристаллизуется по типу корунда ( $Al_2O_3$ ) и только при высоких температурах проявляет электропроводность, обусловленную диссоциацией ковалентно-полярных связей.

Соединения промежуточной степени окисления обычно проявляют амфотерность, если не в водных средах, то при сплавлении:

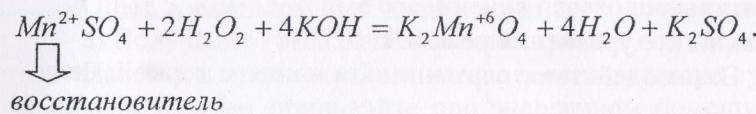


В химических реакциях эти соединения выступают как окислители и как восстановители в зависимости от условий:



Промежуточных степеней окисления у отдельных d - металлов может быть несколько, но это уже относится к индивидуальным свойствам рассматриваемых элементов.

Соединения низшей степени окисления (чаще всего проявляют степень окисления +2, +1 медь, ее электронные аналоги и ртуть) образуют молекулы или кристаллы ионного типа с большой степенью ионности. Оксиды и гидроксиды низшей степени окисления имеют основной характер. В химических реакциях соединения низшей степени окисления проявляют восстановительные свойства. Например:



Цель работы: изучить кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства d - элементов и их соединений.

## Экспериментальная часть

### Общие свойства d - элементов

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида марганца (II).

Налейте в пробирку 2-3 мл раствора соли двухвалентного марганца, прилейте 1 мл 2H раствора щелочи.

Каков цвет полученного осадка гидроксида марганца (II)?

Напишите ионное и молекулярное уравнения реакции.

Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой и разделите на три части. Одну часть оставьте стоять на воздухе до побурения осадка. Напишите уравнение произошедшей реакции окисления гидроксида марганца (II) в присутствии воды и воздуха. Вторую часть осадка  $Mn(OH)_2$  испытайте на отношение к кислоте, третью - к избытку щелочи. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о химическом характере  $Mn(OH)_2$ .

Опыт 2. Получение марганцевого ангидрида и разложение его (опыт проводить в вытяжном шкафу).

Несколько кристалликов перманганата калия (солю какой кислоты является  $KMnO_4$ ? Какова формула ангидрида этой кислоты?) внесите в тигель. Поставьте тигель на асбестовую сетку, помещенную на кольцо штатива. К перманганату калия добавьте 2-3 капли концентрированной кислоты. Осторожно подогрейте тигель на сетке в пламени спиртовой горелки. Как только начнется разложение перманганата, горелку отставьте.

Напишите уравнения реакций:

1. Взаимодействия перманганата калия с серной кислотой.
2. Разложения марганцевой кислоты на ангидрид и воду.
3. Разложения ангидрида на оксид марганца (IV) и кислород.

Запишите формулы оксидов и соответствующих гидроксидов марганца.

Опыт 3. Свойства соединений хрома (III).

В пробирку с раствором соли хрома (III) прибавьте по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде. Полученный осадок с раствором над ним разделите на две

пробирки. Проделайте реакции, выявляющие свойства и характер полученного гидроксида. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Полученный во второй пробирке раствор (после обработки щёлочью) прокипятите. Объясните образование осадка, напишите уравнение реакции.

Сделайте общие выводы о свойствах гидроксидов переходных металлов с различными степенями окисления.

Опыт 4. Гидролиз солей двухвалентного железа.

а) Гидролиз сульфата двухвалентного железа.

Налейте в пробирку, наполненную на 1/3 объема водой,

5-6 капель нейтрального раствора лакмуса и добавьте 2-3 капли щёлочного раствора мора. Размешайте стеклянной палочкой. Установите по цвету лакмуса реакцию среды в полученном растворе. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном виде.

б) В пробирку, содержащую 2-3 мл раствора соли трехвалентного хрома, прибавьте по каплям раствор карбоната натрия. Что при этом наблюдается? Напишите уравнения реакции совместного гидролиза в растворе указанных солей.

Опыт 5. Комплексные соединения переходных металлов.

а) Получение гексааминоникельхlorida и его свойства.

Налейте в пробирку 5 мл насыщенного раствора сульфата никеля, а затем приливайте при энергичном помешивании концентрированный раствор аммиака, насыщенный хлоридом аммония до образования обильного осадка. Раствор над осадком слить. К осадку прилит 10 мл дистиллированной воды. Объясните наблюдаемое явление. В пробирку с раствором добавьте несколько капель концентрированной кислоты до прояснения раствора. Как при этом изменяется цвет раствора? Какой ион окрашен в этот цвет? Опишите отношение аммиачных комплексов к воде и сильным кислотам. Напишите уравнение происходящих реакций.

### 6) Получение тетраарданокобальта калия.

Налейте в пробирку 2 мл насыщенного раствора хлорида кобальта, а затем добавьте насыщенного раствора роданида аммония до изменения окраски. Запишите, какой цвет имеет раствор и напишите молекулярное и ионное уравнения реакции.

В пробирку с раствором комплексного соединения добавьте 1 мл амилового спирта, хорошо взболтайте и дайте отстояться. Запишите, какую окраску имеют спиртовый и водный слои в пробирке. В каком растворителе лучше растворяется полученное комплексное соединение?

### Окислительно-восстановительные свойства соединений d - элементов

#### Опыт 1. Окислительные свойства соединений, содержащих ванадий в высшей степени окисления (+5).

К 3 мл насыщенного раствора ванадата натрия или аммония добавьте 1-2 мл концентрированной соляной кислоты и 1-2 кусочка цинка. Наблюдайте последовательное изменение окраски раствора: желтая → зеленая → голубая → сиреневая ( $VO_3$  - желтая;  $VO^{2+}$  - зеленая;  $V^{3+}$  - голубая;  $V^{2+}$  - сиреневая). Напишите уравнения реакций последовательного восстановления соединений ванадия, используя метод электронного баланса.

#### Опыт 2. Восстановительные свойства соединений ванадия, содержащих ванадий в низшей степени окисления.

Половину сиреневого раствора, полученного в опыте 1, перелейте в пробирку и приливайте к нему по каплям разбавленный раствор перманганата калия. Какие изменения цвета раствора Вы наблюдаете и чем они объясняются? Напишите молекулярные и электронно-ионные уравнения происходящих реакций. Ко второй половине сиреневого раствора прилейте по каплям раствор бихромата калия.

Наблюдайте изменение окраски раствора. Запишите уравнения происходящих процессов.

#### Опыт 3. Восстановительные свойства ионов марганца низшей степени окисления и окислительные свойства ионов, содержащих марганец в высшей степени окисления.

К 1-2 мл раствора сульфата марганца прибавьте равный объем перманганата калия. Наблюдайте изменение окраски. Запишите уравнение реакции, используя метод электронного баланса.

#### Опыт 4. Восстановительные свойства ионов хрома (+3).

В пробирку, содержащую 3 мл раствора соли хрома (+3), прилейте по каплям раствор гидроксида натрия до растворения первоначально образующегося осадка. К полученному раствору добавьте 3%-ный раствор перекиси водорода. Содержимое пробирки нагрейте до окрашивания раствора в желтый цвет. За счет какого иона раствор окрашивается в данный цвет? Напишите уравнение реакции, используя метод электронного баланса.

#### Опыт 5. Окислительные свойства диоксида марганца (работать в вытяжном шкафу).

Внесите в пробирку небольшое количество диоксида марганца и прибавьте 1-2 мл концентрированной соляной кислоты. Содержимое пробирки немного подогрейте. Осторожно понюхайте. Определите, какой газ выделяется из пробирки. Напишите уравнение реакции, используя метод электронного баланса.

### Контрольные вопросы

1. Как формируются электронные структуры атомов d - элементов?
2. Общая закономерность изменения физических свойств d - элементов в рядах и подгруппах.
3. Общая закономерность изменения химических свойств d - элементов.
4. Как влияют оксидные пленки на химическую активность переходных металлов? Какие технически важные металлы?

лы обладают ярко выраженной склонностью к пассивированию?

5. Оксиды и гидроксиды переходных металлов. Их получение и общие свойства. Как влияет степень окисления металла на свойства его оксидов и гидроксидов?

6. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляют ионы, содержащие переходные металлы с различными степенями окисления?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин, Н.В. Общая химия [Текст] : учебник / Н.В. Коровин. - М.: Высш. шк., 2004. - 557 с.
2. Ахметов, Н.С. Общая неорганическая химия [Текст] : учеб. пособие / Н.С. Ахметов. - М.: Высш. шк., 2002.- 743 с.
3. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие [Текст] / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова - М.: Интеграл – ПРЕСС, 2003. - 728с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] : учеб. пособие / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной. – М.: Интеграл-ПРЕСС, 2004. - 240 с.
5. Лабораторные работы по общей неорганической химии [Текст] / З.Т. Васильева и др. – Л.: Химия, 1986. - 286 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	1
Выписка из инструкции по технике безопасности	1
Лабораторная работа № 7	2
Лабораторная работа № 8	11
Лабораторная работа № 9	18
Лабораторная работа № 10	30
Библиографический список	38

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

для самостоятельной подготовки и выполнения  
лабораторных работ № 7-10 по дисциплине «Химия»  
для студентов бакалавриата и специальностей всех  
направлений очной и заочной форм обучения

В авторской редакции

Составители:

Корнеева Валерия Владиславовна

Корнеева Алла Николаевна

Небольсин Валерий Александрович

Компьютерный набор А.Н. Корнеевой

Подписано в печать 30.09.2015.

Формат 60x84/16. Бумага для множительных аппаратов  
Усл. печ. л. 2,6. Уч.-изд. л. 2,4 . Тираж 155 экз. «С» 65.

Заказ № 152.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный  
технический университет»  
394026 Воронеж, Московский просп., 14