

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Е.А. Осипова, П.А. Пономарева

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сборник лабораторных работ по физико-химическим основам

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и по направлению подготовки 04.03.01 Химия

Оренбург  
2019

УДК 546(076.5)  
ББК 24.1я7  
О 74

Рецензент – кандидат технических наук, доцент Т.Ф. Тарасова

О 74 **Осипова, Е. А.**

Неорганическая химия. Сборник лабораторных работ по физико-химическим основам: методические указания / Е. А. Осипова, П. А. Пономарева; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2019. - 64 с.

Методические указания содержат лабораторные работы по физико-химическим основам неорганической химии. Описаны основные приёмы работы в химической лаборатории, основные правила техники безопасности и техника выполнения лабораторных работ.

Методические указания предназначены для выполнения лабораторных работ, самостоятельной работы и самоподготовки при изучении дисциплин «Неорганическая химия» и «Лабораторный практикум по химии» для обучающихся по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, специализация «Аналитическая химия» и направлению подготовки 04.03.01 Химия, профиль «Нефтехимия».

Данные методические указания могут быть полезны и для других нехимических специальностей при выполнении химического эксперимента и лабораторных работ.

УДК 546(076.5)  
ББК 24.1я7

© Осипова Е. А.,  
Пономарева П. А., 2019  
© ОГУ, 2019

## Содержание

1 Основные приемы работы в химической лаборатории .....	4
1.1 Подготовка к проведению химического эксперимента.....	4
2 Лабораторные работы .....	5
2.1 Лабораторная работа № 1. Тепловые эффекты химических реакций.....	5
2.2 Лабораторная работа №2. Скорость химической реакции и химическое равновесие .....	12
2.3 Лабораторная работа № 3. Окислительно-восстановительные реакции .....	23
2.4 Лабораторная работа № 4. Определение электродных потенциалов. Направление окислительно-восстановительных процессов. Электролиз .....	36
2.5 Лабораторная работа № 5. Электролиз водных растворов .....	43
Список использованных источников .....	47
Приложение А Значения некоторых величин .....	50
Приложение Б Соотношения между единицами некоторых физических величин.	51
Приложение В Свойства некоторых кислот и оснований .....	52
Приложение Г Гальванический элемент.....	53
Приложение Д Окислительно-восстановительные реакции.....	54
Приложение Ж Методы составления ОВР .....	56
Приложение И Расчет температурной зависимости энтропии вещества.....	63

# **1 Основные приемы работы в химической лаборатории**

## **1.1 Подготовка к проведению химического эксперимента**

Проведение химического эксперимента связано с повышенной опасностью, поэтому работать в лаборатории можно только после основательной предварительной подготовки. Необходимо детально изучить по руководству к практическим занятиям описания опытов и синтезов, ознакомиться по учебникам и справочным пособиям со свойствами изучаемых и используемых веществ, с теоретическим материалом по данной теме, произвести необходимые расчеты и оформить рабочий журнал. Особое внимание следует уделить безопасности выполнения химического эксперимента. Только наличие оформленного рабочего журнала, твердых знаний по методикам проведения опытов и синтезов, а также по химическим и физическим свойствам получаемых и используемых веществ являются основанием для допуска студента к выполнению практической работы.

Для соблюдения техники безопасности во время лабораторной работы студенты должны быть одеты в хлопчатобумажные халаты с длинными рукавами.

Опыты и синтезы проводятся в химической лаборатории, оборудованной вытяжными шкафами и лабораторными столами. Студенту отводится постоянное рабочее место (рабочий стол), которое он поддерживает в полной чистоте и порядке. На рабочем столе во время занятий могут находиться только необходимые для работы в данное время предметы.

## 2 Лабораторные работы

### 2.1 Лабораторная работа № 1. Тепловые эффекты химических реакций

#### Приборы и реактивы.

Калориметр; мерный цилиндр вместимостью 200 мл; теххимические весы; фарфоровая чашечка; карбонат натрия кристаллогидрат; сульфат натрия кристаллогидрат; сульфат магния кристаллогидрат; магний (кусочки); раствор серной кислоты (1 моль/л); раствор хлороводородной кислоты (1 моль/л); раствор азотной кислоты (1 моль/л); раствор гидроксида натрия (1 моль/л); раствор гидроксида калия (1 моль/л).

Все опыты по определению энтальпии химических реакций проводятся в калориметрах различных конструкций, которые представляют собой как можно лучше изолированные от теплообмена с внешней средой сосуды с мешалкой и термометром. Для работ рекомендуется применять сосуд Дьюара или упрощенный калориметр (рисунок 1), состоящий в схематическом изображении из двух стаканов: наружного 1 вместимостью 500 мл и внутреннего 2 реакционного вместимостью 250 мл. Внутренний стакан помещается на подставку 3 из органического стекла или пробки. Сверху реакционный стакан закрывается крышкой 4 из оргстекла с тремя отверстиями: для воронки 5, проволочной мешалки 6 и термометра 7 с ценой деления 0,1 °С.

Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметре, определяется по формуле:

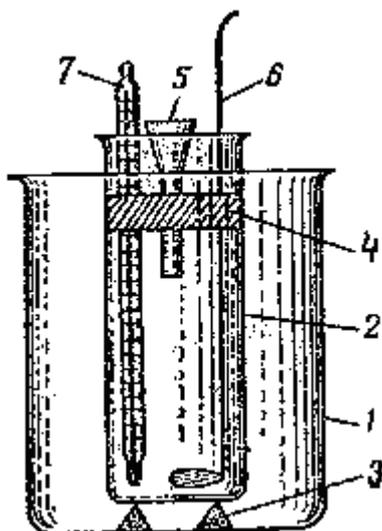
$$q = (t_k - t_n) \sum C \quad (1)$$

где  $t_k$  — конечная температура,

$t_n$  — начальная температура;

$\sum C$  — теплоемкость системы, слагающаяся из теплоемкости

калориметрического сосуда, калориметрической жидкости и вещества.



1 - наружный стакан; 2 - реакционный стакан; 3 - подставка; 4 - крышка;

5 - воронка; 6 – мешалка; 7– термометр

Рисунок 1 – Устройство простейшего калориметра

Теплоемкость системы

$$\Sigma C = C_1 m_1 + C_2 m_2, \quad (2)$$

где  $C_1$  и  $m_1$  — удельная теплоемкость и масса реакционного сосуда;

$C_2$  и  $m_2$  — те же величины для жидкости, находящейся в калориметре (сумма массы воды и массы растворенного вещества).

При использовании стеклянного реакционного сосуда теплоемкостью калориметрического сосуда можно пренебречь из-за его малой теплопроводности. Удельную теплоемкость растворов и их плотность можно принять равными этим величинам для воды, то есть удельная теплоемкость равна 4,2 кДж/(кг·К), а плотность равна единице. Тогда уравнение (2) примет вид

$$q = (c - t_n) m_2.$$

Пересчет теплового эффекта на 1 моль вещества ( $Q_M$ ) производится по формуле

$$Q_M = q \frac{M}{m} \quad (3)$$

Следовательно, энтальпия равна

$$\Delta H = -Q_M = -q \frac{M}{m} \quad (4)$$

где  $M$  — мольная масса растворяемого вещества;

$m$  — навеска вещества, г.

Все работы по определению энтальпии химических процессов следует проводить в одинаковой последовательности. Поместить в реакционный сосуд измеренный мензуркой объем воды или раствора и дождаться выравнивания температуры калориметра и окружающей среды, для чего, выждав предварительно от 3 до 5 мин, записывать показания термометра в течение 3 мин с интервалом в 1 мин. Убедившись, что температура практически не меняется, принять ее за  $t_n$ .

Затем внести через сухую воронку взвешенное на химико-технических весах или измеренное в мензурке количество реагирующего вещества, и, непрерывно перемешивая раствор мешалкой, измерять температуру через 30 с до плавного изменения температуры или ее постоянства (обычно от 3 до 4 мин). После этого продолжать измерения через 1 мин в течение еще 3 мин. Результаты наблюдений записывать в таблицу:

Время от начала опыта $t$ , с	-60	-40	-20	0	20	40	60	90	100	...
Температура, $T$ °С										

Построить график изменения температуры со временем на клетчатой или миллиметровой бумаге, отложив на оси ординат температуру, а на оси абсцисс — время в секундах. На рисунке 2 приведен примерный вид этого графика. Произвести экстраполяцию плавного линейного хода температуры конечного периода к моменту начала реакции. Эта величина представляет собой  $t_k$  - конечную температуру процесса с учетом теплообмена калориметра с окружающей средой. Таким образом определяется необходимая для всех расчетов величина

$$\Delta t = t_k - t_n.$$

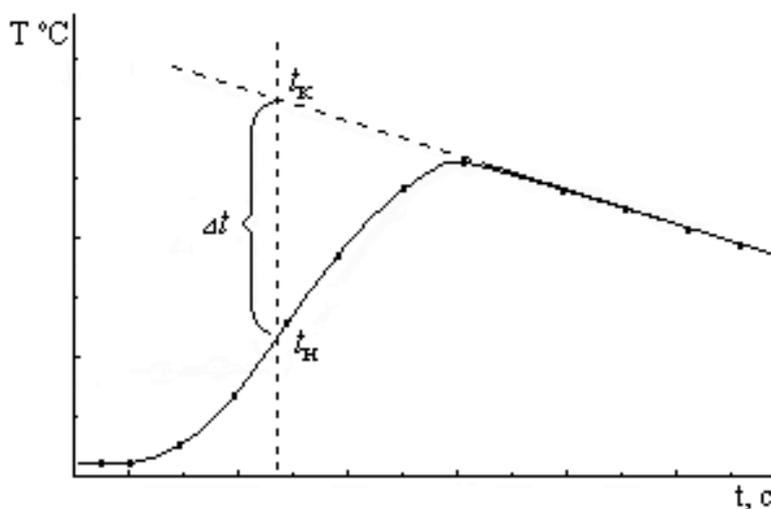


Рисунок 2 - График изменения температуры со временем

### **Опыт № 1. Определение энтальпии реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли (энтальпия гидратации)**

Получить у преподавателя безводную соль и ее кристаллогидрат. Налить в реакционный стакан мерным цилиндром 25 мл дистиллированной воды. Взвесить на листе бумаги на технохимических весах (с точностью до 0,02 г) 1,5—2 г безводной соли, выданной преподавателем, и быстро всыпать соль в калориметрический сосуд. Вести опыт, как указано выше.

Такой же опыт провести с кристаллогидратом данной соли.

### Запись данных опыта и расчеты.

Навеска безводной соли,  $m_{\text{соли}}$

Масса воды,  $m_{\text{воды}}$

Начальная температура,  $t_{\text{н}}$

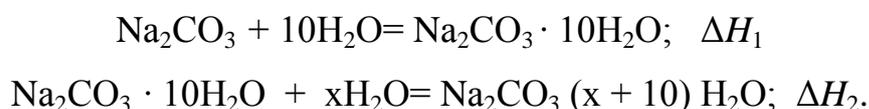
Конечная температура,  $t_{\text{к}}$

$$t_{\text{к}} - t_{\text{н}} = \Delta t.$$

Вычислить энтальпию растворения 1 моль безводной соли  $\Delta H_1$  по формуле (4), принимая  $C_1 = C_2 = 1$ .

Аналогично сделать запись и расчет энтальпии растворения 1 моль кристаллогидрата  $\Delta H_1$ .

Рассчитать энтальпию гидратации безводной соли  $\Delta H_{\text{гидр}}$ , исходя из следующих соображений. Энтальпия растворения безводной соли  $\Delta H_1$  является суммарной энтальпией гидратации безводной соли  $\Delta H_{\text{гидр}}$  и растворения полученного кристаллогидрата  $\Delta H_2$ . Процесс гидратации и процесс растворения образовавшегося кристаллогидрата можно выразить двумя термохимическими уравнениями (например, для  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ):



По закону Гесса

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_2$$

Вычислить  $\Delta H_{\text{гидр}}^\circ$  безводной соли и, сравнив полученное значение с приводимыми ниже табличными данными, определить погрешность.

Формула кристаллогидрата	$\Delta H_{\text{гидр}}^\circ$ , кДж/моль	Формула кристаллогидрата	$\Delta H_{\text{гидр}}^\circ$ , кДж/моль
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	- 91,2	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 78,7
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	- 95,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	- 80,5

## Опыт №2. Определение энтальпии нейтрализации

Определение энтальпии нейтрализации провести для хлороводородной и азотной кислот растворами гидроксида натрия и гидроксида калия и сравнить полученные таким образом четыре значения.

Во внутренний стакан калориметра налить отмеренные мензуркой 50 мл раствора кислоты с концентрацией 1 моль/л и поставить стакан в калориметр. Во второй стакан налить отмеренные другой мензуркой 50 мл раствора щелочи с концентрацией 1 моль/л и поставить на 3 - 4 мин для выравнивания температуры рядом с калориметром. Определить начальную температуру калориметра, влить через воронку щелочь в кислоту и при перемешивании вести опыт, как указано ранее.

Вычислить по уравнению (4) количество теплоты, выделившейся в калориметре при нейтрализации. Это количество теплоты относится к нейтрализации 0,05 моль кислоты. Рассчитать энтальпию нейтрализации на 1 моль в кДж/моль и сравнить его с табличным значением энтальпий нейтрализации, равным минус 57,22 кДж при образовании 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Вычислить относительную погрешность опыта.

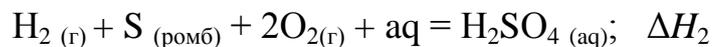
Описанным способом можно определить энтальпию нейтрализации только сильных кислот сильными основаниями в разбавленных растворах, так как она не зависит от их природы, и взаимодействие определяется реакцией



При нейтрализации слабых кислот и слабых оснований энтальпия нейтрализации меньше, так как при ионизации кислоты и основания затрачивается энергия.

### Опыт № 3 Определение энтальпии образования соли

Энтальпию образования соли  $\text{MgSO}_4$ ,  $\Delta_f H^\circ$  можно вычислить по закону Гесса из следующих трех уравнений:



$$\Delta_f H^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Энтальпию растворения магния  $\Delta H_1$  и его безводного сульфата в разбавленной серной кислоте  $\Delta H_3$  следует определить опытным путем, а энтальпия образования раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л  $\Delta H_2$  по справочным данным равна минус 811,6 кДж/моль.

Поместить в реакционный сосуд 100 мл раствора серной кислоты с концентрацией 1 моль/л и определить начальную температуру калориметра. На теххимических весах отвесить кусочек магния массой от 0,1 до 0,2 г с точностью до 0,02 г. Опустить магний в кислоту при работающей мешалке. Вести опыт. Вычислить  $\Delta H_1$ . Таким же способом определить  $\Delta H_3$ , растворяя навеску безводного сульфата магния массой от 1,5 до 2 г в той же серной кислоте, в которой до этого растворялся магний.

Вычислить  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_3$  из опытных данных по формулам (3) и (4).

Суммируя значения  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_3$ , вычислить энтальпию образования  $\text{MgSO}_4$  и, сравнив ее с табличным значением, равным минус 1278,8 кДж/моль, определить относительную погрешность опыта.

При недостатке времени растворение металлического магния (происходит медленно) и его безводного сульфата могут выполнять разные студенты, при расчете они объединяют свои результаты. Кроме того, можно не растворять металлический магний, а принять его энтальпию растворения равной табличному значению  $\Delta H_1 = -400,32$  кДж/моль

Таблица 1- Теплота растворения солей в воде при 25 °С

Моль/л	$\Delta H_m$ , кДж/моль		
	NaCl	KCl	KBr
0,00	3,89	17,23	20,04
0,01	4,06	17,39	20,17
0,02	4,10	17,44	20,25
0,05	4,18	17,51	20,29
0,10	4,25	17,55	20,33
0,20	4,27	17,57	20,29
0,30	4,25	17,55	20,25
0,40	4,16	17,50	20,15
0,50	4,10	17,43	20,04
1,00	3,79	17,28	19,54
2,00	3,18	16,72	18,68
3,00	2,66	16,17	17,99
4,00	2,26	15,75	17,36

## 2.2 Лабораторная работа №2. Скорость химической реакции и химическое равновесие

### Приборы и оборудование.

Электроплитки лабораторные; секундомер; термостат (три стакана вместимостью 200— 250 мл) и крышка к нему с отверстиями для пробирок; цилиндр вместимостью 10 мл; термометр на 50°С; стеклянные палочки; пипетки капельные; пипетки химические на 5 и 10 мл; фильтровальная бумага; шпатель; ступка с пестиком; пробирки цилиндрические; для опыта 6 прибор для смещения равновесия в газообразной системе (рисунок 3).

### Реактивы.

Гептагидрат сульфита натрия; диоксид марганца; карбонат кальция (мел); моногидрат нитрата ртути (II); иодид калия; хлорид калия; нитрат свинца.

### Растворы.

Иодата натрия (0,02 моль/л); тиосульфата натрия (1 моль/л и 0,5 моль/л); серной кислоты (2 моль/л); хлороводородной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>); крахмального клейстера; хлорида железа (III) (0,0025 моль/л, 0,5 моль/л и насыщенный); роданида аммония (калия) (0,0025 моль/л и насыщенный); перманганата калия (0,5 моль/л); сульфата меди (0,5 моль/л); дихромата калия (0,1 моль/л); пероксида водорода (3 %-ный); горячая вода.

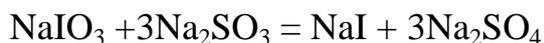
### **Опыт № 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции в гомогенной системе**

#### **а) Взаимодействие иодата натрия с сульфитом натрия**

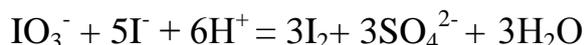
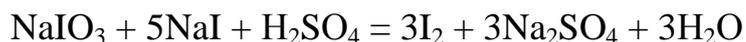
Процесс окисления сульфита натрия иодатом натрия выражается общим уравнением:



Указанная реакция протекает ступенчато по уравнениям:



После полного окисления сульфита натрия (конец первой реакции) образовавшийся иодид натрия вступает во взаимодействие с непрореагировавшим иодатом натрия:



Выделяющийся молекулярный иод образует с присутствующим в растворе крахмалом соединение, окрашивающее раствор в синий цвет. Возникновение синей окраски указывает на начало второй реакции и на конец первой. Может ли появиться свободный иод в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>? Так как реакция окисления

сульфита иодатом протекает довольно медленно, время ее протекания можно измерить с помощью секундомера, считая началом реакции момент приливания сульфита натрия к раствору иодата, а концом - появление синей окраски.

В двух сухих пробирках приготовить одинаковые объемы растворов иодата натрия различной концентрации. Для этого в первую пробирку внести 4 мл 0,02 моль/л раствора иодата натрия и 12 мл дистиллированной воды, во вторую пробирку - 8 мл этого же раствора иодата натрия 8 мл воды. Таким образом, концентрация иодата натрия во втором случае будет в два раза больше, чем в первом. Если условно обозначить молярную концентрацию иодата в пробирке № 1  $C$  моль, то в пробирке № 2 будем иметь концентрацию  $2C$  моль. Пробирки поставить в штатив. Перемешать растворы стеклянными палочками (палочки из раствора не вынимать).

Приготовить восстановительную смесь, для чего два микрошпателя сульфита натрия внести в пробирку и растворить в 10 мл воды. В раствор добавить 10 мл свежеприготовленного крахмала и два мл 2 моль/л серной кислоты. Смесь размешать стеклянной палочкой. Включить секундомер. Внести два мл приготовленной восстановительной смеси в пробирку № 1. По секундомеру измерить время от момента добавления восстановительной смеси до возникновения в растворе синей окраски.

Также внести два мл восстановительной смеси в пробирку № 2, измеряя время по секундомеру. Сопоставить различие в концентрации иодата натрия с различием времени течения реакции (появление синей окраски) в пробирках № 1 и № 2.

Данные опыта необходимо записать в таблицу, в которой указать номер пробирки, концентрацию иодата натрия, в условных единицах и время течения реакций (по секундомеру):

№ пробирки	Объем р-ра $\text{NaIO}_3$ , мл	Объем $\text{H}_2\text{O}$ , мл	Объем восстановительной смеси, мл	Общий объем р-ра, мл	Концентрация р-ра $\text{NaIO}_3$ (с), усл. ед.	Время протекания реакции по секундомеру (t), с	Скорость реакции (1/t), усл. ед.

Построить график зависимости концентрации от  $1/t$ . Записать соответствующий вывод.

Как изменялась скорость реакции с изменением концентраций иодата натрия?

### **б) Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой**

Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой в общем виде протекает по уравнению:



Предварительно проделать качественный опыт, для чего в пробирку внести от 3 до 5 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия и от 1 до 3 мл 2 моль/л раствора серной кислоты. Наблюдать появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

Приготовить три раствора тиосульфата натрия различной концентрации. Для этого в три сухие пробирки внести: в первую - 3 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия и 6 мл воды, во вторую - 6 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия и 3 мл воды, в третью - 9 мл того же раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирки осторожно встряхнуть. Таким образом, концентрация  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  будет: в пробирке № 1 -  $C$ , в пробирке № 2 -  $2C$ , в пробирке № 3 -  $3C$ . Включить секундомер. В пробирку № 1 добавить 1 мл 2 моль/л серной кислоты. По секундомеру измерить время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Также добавить по 1 мл 2 моль/л серной кислоты в пробирки № 2 и № 3; отмечая время до появления в растворе опалесценции.

Данные опыта занести в таблицу. Построить график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. На оси абсцисс отложить в определенном масштабе относительные концентрации тиосульфата натрия, на оси ординат - соответствующие им скорости. Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость реакции.

## **Опыт № 2. Влияние температуры на скорость реакции в гомогенной системе**

Для выполнения данной работы используются два общих термостата, отрегулированные на определенную температуру один - на 10 °С, другой - на 20 °С выше комнатной температуры. (Также можно воспользоваться водяными банями - стакан с крышкой, в которой имеются три отверстия для термометра и двух пробирок).

Приготовить три термостата: № 1, № 2 и № 3, для чего три стаканчика на 200 - 250 мл наполнить на 2/3 водой. Стаканчик № 1 оставить на столе при комнатной температуре. Температуру воды измерять термометром. Стаканчики № 2 и № 3 поставить на асбестированные сетки, помещенные на электроплитки (или кольца штатива, под каждую сетку поставить горелку). Нагреть воду в стаканчике № 2 на 10 °С выше температуры воды в стаканчике № 1, а в стаканчике № 3 — на 20 °С выше, чем в стаканчике № 1. Отрегулировать нагрев так, чтобы температура воды была постоянной ( $\pm 0,5$  °С). Каждый стаканчик покрыть крышкой с тремя отверстиями. В одно из отверстий вставить термометр (на 50 °С), конец которого опустить в воду, в другое отверстие — пробирку с 2 моль/л раствором серной кислоты и опущенной в него пипеткой, в третье - пробирку с 10 мл 1 моль/л раствора тиосульфата натрия (рисунок 3).

Через 10 - 15 мин включить секундомер. Не вынимая пробирку с тиосульфатом из термостата № 1, добавить в нее одну каплю 2 моль/л серной кислоты из пробирки, находящейся в том же термостате. Считая по секундомеру, измерить время от момента добавления кислоты до появления заметной опалесценции.

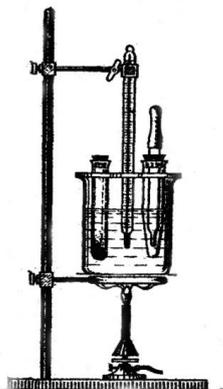


Рисунок 3 - Термостат

Повторить опыт с растворами тиосульфата натрия и серной кислоты в термостатах № 2 и № 3. Произвести отсчет времени реакции по секундомеру, как и в первом случае.

Полученные данные занести в следующую таблицу:

№ пробирки	Температура опыта (Т), °С	Время протекания реакции по секундомеру (t), с	Скорость реакции $1/t, (c^{-1})$

Сделать вывод о зависимости скорости химической реакции от температуры. Построить график зависимости скорости реакции от Т и  $1/T$ .

### **Опыт 3. Влияние величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции гетерогенной системе**

#### **а) Взаимодействие нитрата свинца (II) с иодидом калия**

Несколько кристаллов сухих солей нитрата свинца (II) и иодида калия поместить в сухую фарфоровую ступку и встряхнуть. Что наблюдается? Растереть (измельчить) пестиком содержимое ступки. Что происходит? Добавить 1-2 капли дистиллированной воды. Что наблюдается? Отметить различную скорость течения реакции. Объяснить происходящее. Написать уравнения протекающих реакций.

#### **б) Растворение карбоната кальция в хлороводородной кислоте**

Взять два небольших по возможности одинаковых кусочка мела. Один из них

положить на кусочек фильтровальной бумаги и стеклянной палочкой измельчить его в порошок. Полученный порошок поместить в коническую пробирку. Второй кусочек мела целиком опустить в другую коническую пробирку. В обе пробирки одновременно добавить одинаковый объём хлороводородной кислоты. (Для соблюдения одновременности добавления кислоты опыт могут проводить два студента совместно.) Отметить время полного растворения мела в каждом случае.

Написать уравнение соответствующей реакции. Почему скорость растворения мела в этих двух случаях различна?

#### **Опыт 4. Влияние специфических добавок (катализаторов, ингибиторов) на скорость реакции**

##### **а) Каталитическое восстановление железа (III)**

В две пробирки внести по 5мл 0,5 моль/л раствора роданида калия и по 0,5мл 0,5 моль/л раствора хлорида железа (III). Что наблюдается? В одну из пробирок добавить 0,5мл 1 моль/л раствора сульфата меди. В обе пробирки внести по 5 мл тиосульфата натрия. Наблюдать различную скорость обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия.

Отметить все наблюдаемое. Написать уравнения реакций:

1) взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом калия, в результате которого образуется  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  красного цвета;

2) восстановления железа (III) в железо (II) тиосульфатом натрия, протекающую по уравнению:



Какую окраску имеет  $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ ? Что являлось катализатором в данном опыте?

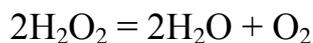
##### **б) Влияние гексаметилентетрамина (уротропина) на восстановление**

## **катионов водорода**

В две пробирки внести по грануле цинка. Добавить по 2 мл 10%-ного раствора HCl. Наблюдать за выделением газа. Во вторую пробирку добавить гексаметилентетраамин (уротропин). Как изменилась интенсивность выделения газа? Какова роль уротропина?

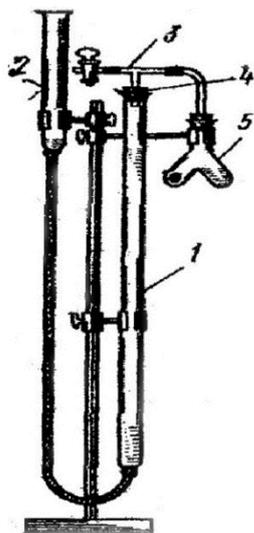
## **Опыт 5. Определение скорости и константы скорости разложения пероксида водорода**

В водных растворах пероксид водорода самопроизвольно медленно разлагается по уравнению:



Присутствие в растворе некоторых твердых веществ, а также катионов и анионов некоторых соединений действует каталитически, ускоряя этот процесс. В зависимости от примененного катализатора эта реакция в водных растворах может быть как гетерогенной, так и гомогенной. В данной работе катализатором является раствор дихромата калия, что и определяет гомогенный характер этой каталитической реакции.

Для работы используется прибор, изображенный на рисунке 4. Заполнить водой уравнительный сосуд и бюретку. В одно колено пробирки Оствальда пипеткой внести от 3 до 4 мл 0,1 моль/л раствора дихромата калия, в другое колено другой пипеткой - 1 мл 3%-ного раствора пероксида водорода (рассчитать, какой объем займет выделившийся кислород, считая плотность раствора пероксида водорода 1 г/см<sup>3</sup>). Осторожно соединить пробирку Оствальда с бюреткой, плотно закрыв ее пробкой. При открытом зажиме с помощью уравнительного сосуда установить уровень в бюретке на нулевое деление, закрыть зажим и проверить прибор на герметичность, поднимая или опуская уравнительный сосуд. При наличии герметичности установить уровень жидкости в бюретке на нулевое деление и в таком положении укрепить уравнительный сосуд.



1 - бюретка на 100мл, 2 – уравнильный сосуд, 3 – стеклянный тройник с каучуковой трубкой и краном, 4 – каучуковая пробка, 5 – склянка Оствальда с пробкой

Рисунок 4 – Прибор для изучения разложения пероксида водорода

Осторожно повернуть пробирку и полностью перелить раствор пероксида водорода в другое колено пробирки. Одновременно включить секундомер. Наблюдаемое изменение цвета раствора объясняется образованием промежуточных продуктов каталитической реакции. Произвести первое измерение и записать уровень жидкости в бюретке и время по секундомеру. В течение первых 10 мин отмечать уровень каждую минуту, при этом жидкость в бюретке и уравнильном сосуде поддерживать на одном уровне. Последующие 10 мин отмечать уровень через каждые 2 мин. После того, как реакция почти прекратится вследствие сильного падения концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , остановить секундомер, а колено пробирки Оствальда с реакционной смесью опустить в стакан с горячей водой и выдержать в ней от 4 до 6 мин. Восстановление первоначальной окраски раствора, характерной для дихромата калия, указывает на конец разложения промежуточных продуктов реакции, а следовательно, и на полное разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Охладить прибор в течение 10 мин до комнатной температуры, привести давление в приборе к атмосферному и записать уровень жидкости в бюретке. По данным опыта

построить график зависимости объема выделившегося кислорода, от времени и для четырех точек кривой рассчитать константу скорости реакции разложения пероксида водорода по уравнению (5):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_k}{V_k - V_t} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_k}{V_k - V_t} \quad (5)$$

где  $V_k$  - объем кислорода, соответствующий полному разложению пероксида водорода,

$V_t$  - объем кислорода выделившийся за время  $t$ .

Какой фактор влиял на изменение скорости реакции во времени? Изменялась ли от этого фактора константа скорости?

### **Опыт № 6. Смещение химического равновесия обратимых реакций**

#### **а) Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия**

В четыре конические пробирки внести по 3 - 4 мл 0,0025 моль/л растворов хлорида железа (III) и роданида калия. Растворы размешать стеклянной палочкой и поставить в штатив. Одну пробирку с полученным раствором сохранить для сравнения результатов опыта. В остальные пробирки добавить следующие реактивы: в первую - 1 мл насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую - 1 мл насыщенного раствора роданида калия, в третью - несколько кристалликов хлорида калия. Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

Записать свои наблюдения. Составить уравнение соответствующей обратимой реакции и написать выражение константы равновесия.

- 1) Какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?
- 2) Какое вещество придает раствору красную окраску?
- 3) Как изменяется интенсивность окраски раствора и в каком направлении

смещается равновесие данной равновесной системы при добавлении:

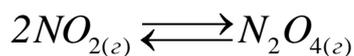
- хлорида железа (III);
- роданида калия;
- хлорида калия?

4) Как изменяются при этом в каждом случае концентрации компонентов равновесной системы:

- роданида железа;
- хлорида калия;
- хлорида железа (III);
- роданида калия по сравнению с их концентрациями при установлении первоначального равновесия?

### б) Влияние температуры на смещение равновесия

В данном опыте изучают реакцию димеризации диоксида азота:



темно-бурый                  бесцветный

Прибор состоит из двух стеклянных баллонов, соединённых между собой стеклянной трубкой (рисунок 5).

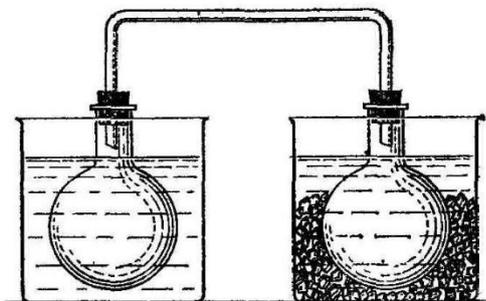


Рисунок 5 – Прибор для изучения химического равновесия в газообразной системе

Один баллон опустить в стакан с горячей водой, а другой в стакан с холодной водой и льдом. Через 3 - 4 минуты отметьте окраску содержимого в обеих частях прибора и объясните наблюдаемые изменения.

## 2.3 Лабораторная работа № 3. Окислительно-восстановительные реакции

### Приборы и оборудование.

Стаканы низкие (от 100мл); тигель; водяная баня; пробирки лабораторные; пробирки кварцевые.

### Реактивы.

Железо (оцинкованное, луженое); цинк (гранулированный); натрий(металлический); алюминий (порошкообразный); сера (порошкообразный); нитрат аммония (кристаллический); нитрит аммония (кристаллический); мишметалл; иод (кристаллический); магний (лента); пероксид бария; гептагидрат сульфита натрия; нитрит калия или натрия (кристаллический); тригидрат нитрата меди; висмутат натрия; дихромат аммония (кристаллический); пероксодисульфат калия или аммония (кристаллический); спирт этиловый; гексан; петролейный эфир.

### Растворы.

Сероводородной воды (насыщенной); хлорной воды (насыщенной); бромной воды (насыщенной); иодной воды (насыщенной); крахмала; фенолфталеина (0,1% в 60% этиловом спирте); щавелевой кислоты (0,5 моль/л); серной кислоты (2 моль/л, 4 моль/л, концентрированный); хлороводородной кислоты (2 моль/л); азотной кислоты (2 моль/л); уксусной кислоты (2 моль/л); гидроксида натрия или калия (2 моль/л); аммиака (2 моль/л, 25%); сульфата марганца (0,5 моль/л); сульфата меди(0,5 моль/л); хлорида олова (II) (0,5 моль/л); дихромата калия (0,5 моль/л, насыщенный); перманганата калия (0,5 моль/л); нитрата ртути (II) (0,5 моль/л); нитрата серебра (0,1 моль/л); формальдегида (10%-ный); пероксида водорода (3%-ный); иодида калия (0,5 моль/л); сульфата цинка (0,5 моль/л); хлорида железа (III) (0,5 моль/л); гексацианоферрата (III) калия (0,5 моль/л); оксосульфата титана (IV) (0,5 моль/л); сульфида натрия или аммония (0,5 моль/л); хлорида бария (0,5 моль/л).

## Опыт №1. Восстановительные свойства металлов – простых веществ *s*-, *d*- и *f*-элементов

В химический стакан с дистиллированной водой поместить кусочек металлического натрия. Какой газ выделяется? Добавить 0,5 – 1 мл раствора фенолфталеина. Почему окрасился раствор?

Повторить опыт, взяв вместо натрия кусочек мишметалла (сплав редкоземельных элементов Ce, Pr, Nd и других с Fe). Если реакция будет идти медленно, добавить несколько капель 4 моль/л раствора серной кислоты. Помутнение раствора без кислоты происходит вследствие малой растворимости оксидов и гидроксидов редкоземельных элементов в воде, которые растворяются в серной кислоте.

В две пробирки внести по 0,5 - 1 мл растворов: в первую – сульфат меди (II), во вторую - сульфата цинка. В обе пробирки опустить по железной полоске. Почему в растворе сульфата меди через 2 - 3 минуты на поверхности железа появился красный налет? После исчезновения голубой окраски реакционной смеси добавить в пробирку 0,5 - 1 мл раствора гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Интенсивное посинение раствора указывает на возникновение в растворе  $Fe^{2+}$  - ионов. Добавить  $K_3[Fe(CN)_6]$  во вторую пробирку. Происходит ли взаимодействие железа с сульфатом цинка?

Написать уравнение реакции взаимодействия натрия и церия с водой и взаимодействия железа с сульфатом меди.

Окислительные или восстановительные свойства проявляли натрий, церий и железо в этих реакциях? Почему железо не вытесняет цинк и его соли?

*s* -, *p* -, *d*- или *f*-элементами являются натрий, церий и железо? Написать электронные формулы и объяснить, почему в свободном состоянии они не могут быть окислителями?

## **Опыт № 2. Окислительные и восстановительные свойства простых веществ *p*-элементов**

### **а) окислительные и восстановительные свойства молекулярных галогенов**

Внести в две пробирки по 0,5 - 1 мл иодной воды. В первую пробирку добавить несколько капель хлорной воды, во вторую – сероводородной воды. Что происходит с окраской растворов в обеих пробирках?

Написать уравнение протекающих реакций, учитывая, что в первом случае образуется хлороводородная и йодноватая  $\text{HIO}_3$  во втором случае помутнение раствора вызвано выделением коллоидной серы, являющийся одним из продуктов реакции.

Окислителем или восстановителем являются в этих реакциях иод или хлор? Какую отрицательную степень окисления и какую высшую положительную степень окисления проявляют галогены в своих соединениях?

### **б) окислительные или восстановительные свойства серы**

#### **Опыт проводится в вытяжном шкафу!**

Внести в тигель или кварцевую пробирку по 4 - 5 микрошпателей порошкообразного алюминия и серы и сильно прокалить на пламени горелки (Осторожно! Возможен выброс реакционной массы). Охладить тигель, высыпать содержимое на фильтровальную бумагу и выбрать кусочек образовавшегося при нагревании сульфида алюминия. Положить его в пробирку и добавить 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты. По запаху определить, какой газ выделяется? Поместить кусочек серы в ложечку для спекания и сжечь ее. Что наблюдается?

Написать уравнение реакции взаимодействия серы с цинком. Какова степень окисления серы в полученном соединении? Какова степень окисления серы в  $\text{SO}_2$ ? Окислительные или восстановительные свойства проявляет свободная сера в каждом случае? Обратит внимание на окислительно-восстановительную двойственность *p*-элементов в виде простых веществ.

### **Опыт № 3 Восстановительные свойства атомов *p*-элементов в отрицательной степени окисления**

В две пробирки внести по 0,5 - 1 мл бромной воды. В первую пробирку добавить немного сероводородной воды, во вторую – 25%-ного раствора аммиака. Что происходит с окраской растворов?

Написать уравнение реакции, учитывая, что одним из продуктов взаимодействия брома с сероводородом является сера, а во втором случае из аммиака образуется азот. Какие свойства в протекавших окислительно-восстановительных реакциях проявляли сера (-II) и азот (-III)?

В третью пробирку внести 2 - 3 капли йода калия и добавить хлорной воды. Какое вещество окрасило раствор в коричневый цвет? Написать уравнение реакции. Чем являлись ионы  $I^-$  в данном окислительно-восстановительном процессе?

Написать электронные формулы атома иода, серы, азота в отрицательных степенях окисления. Могут ли они являться окислителями в химических реакциях?

### **Опыт № 4. Окислительные свойства атомов элементов в высшей степени окисления**

Написать электронные формулы атомов в высшей степени окисления для элементов: серы, хрома, висмута и титана. На основании электронных конфигураций решить вопрос, могут ли они являться в химических реакциях окислителями? Восстановителями? Для проверки своего заключения провести следующие опыты.

В четыре пробирки внести по 0,5 - 1 мл сероводородной воды. В первую пробирку прибавить столько же концентрированной серной кислоты (плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ ). Помутнение раствора обусловлено образованием серы в результате взаимодействия  $S^{-2}$  и  $S^{+6}$ . Какие свойства проявляла сера в каждой из этих степеней окисления? Написать уравнение реакции.

Во вторую пробирку добавить 0,5 - 1 мл хлороводородной кислоты (2 моль/л). Почему не выпадает осадок? Добавить в эту пробирку 0,5 - 1 мл раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  до появления зеленой окраски, характерной для ионов  $Cr^{3+}$ . Почему помутнел раствор? Написать уравнение реакции и указать окислитель и восстановитель.

В третью пробирку внести 0,5 - 1 мл растворов сульфата марганца (II) и раствор 2 моль/л азотной кислоты и один микрошпатель висмутата натрия  $NaBiO_3$ . Появление фиолетовой окраски раствора указывает на окисление  $Mn^{2+}$  висмутатом натрия в перманганат-ион  $MnO_4^-$ . Написать уравнение реакции, учитывая, что продуктами окислительно-восстановительного процесса является марганцовая кислота и нитрат висмута (III).

В четвертую пробирку внести 0,5 - 1 мл раствора оксосульфата титана (IV), 0,5 - 1 мл раствора 4 моль/л серной кислоты и кусочек цинка, добавляя при этом к реакционной смеси гексан (петролейный эфир), который выполняет роль изолятора реакционной смеси от воздуха. Появление фиолетовой окраски указывает на восстановление титана (IV) до титана (III). Написать уравнение реакции и указать переход электронов.

Подтвердились ли сделанные выше предположения проведенными опытами?

### **Опыт № 5. Окислительные и восстановительные свойства атомов *p*- и *d*-элементов в промежуточных степенях окисления**

#### **а) соединения серы (IV) в окислительно-восстановительных реакциях**

В первую пробирку с раствором дихроматом калия  $K_2Cr_2O_7$  и во вторую с раствором сульфида натрия  $(NH_4)_2S$  внести по 0,5 - 1 мл раствора 2 моль/л серной кислоты и по 3 микрошпателя сульфита натрия  $Na_2SO_3$ . Как изменилась окраска в первой пробирке? Почему помутнел раствор во второй пробирке? Окислителем или восстановителем может являться в химических реакциях  $K_2Cr_2O_7$ ?  $(NH_4)_2S$ ? Окислительные или восстановительные свойства проявляет  $Na_2SO_3$ ? Написать уравнения проведенных реакций.

### **б) окислительные и восстановительные свойства соединений олова (II)**

Внести в пробирку 0,5 - 1 мл растворов хлорида железа (III) и гексоцианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Отметить окраску раствора и добавить к нему несколько капель раствора хлорида олова (II). Окрашивание раствора в интенсивно синий цвет обусловлено появлением ионов  $Fe^{2+}$ , образующих с  $K_3[Fe(CN)_6]$  синий осадок. Хлорид олова(II) при этом переходит в хлорид олова(IV).

В другую пробирку внести 6 капель хлорида олова (II) и кусочек цинка, наблюдать на поверхности цинка образование блестящих кристалликов олова.

Написать уравнение реакции взаимодействия хлорида олова (II) с хлоридом железа (III) и с цинком. Окислителем или восстановителем являются ионы  $Sn^{2+}$  в этих реакциях?

### **Опыт № 6. Изменение окислительно-восстановительных свойств атомов элементов с изменением степени их окисления**

В три пробирки внести по 0,5 - 1 мл раствора перманганата калия и 2 моль/л раствора уксусной кислоты (для создания в растворе кислой среды). В одну пробирку прибавить 0,5 - 1 мл свежеприготовленной сероводородной воды, во вторую – несколько кристалликов гептагидрата сульфита натрия, в третью – 0,5 - 1 мл концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>).

Отметить, в каких пробирках произошло обесцвечивание раствора перманганата калия. Написать уравнение реакции, учитывая, что перманганат калия переходит в кислой среде в соль марганца (II). Окислительные или восстановительные свойства проявляли соединения серы в проведенных реакциях? Почему не обесцветился перманганат калия в одной из пробирок?

Исследовать взаимодействуют ли  $H_2S$  и  $H_2SO_4$  с иодидом калия. Для этого взять две пробирки по 0,5 - 1 мл иодида калия. В одну пробирку прибавили 0,5 - 1 мл концентрированной серной кислоты, в другую - столько же сероводородной кислоты.

Чтобы доказать, что пожелтение раствора вызвано появлением йода, прибавить к нему свежеприготовленного раствора крахмала и наблюдать посинение последнего. Написать уравнение реакции. Почему не выделился йод в одной из пробирок?

Для окончательного суждения о проявлении восстановительных или окислительных свойств серы в различных степенях окисления провести следующий опыт. Поместить в пробирку микрошпатель кристаллов гептагидрата сульфита натрия, прибавить 0,5 - 1 мл 2 моль/л раствора серной кислоты и после полного растворения кристаллов пропустить через прозрачный раствор струю сероводорода до выпадения серы (**опыт проводить в вытяжном шкафу!**).

Написать уравнение взаимодействия сернистого газа, образовавшегося при растворении гептагидрата сульфита натрия в серной кислоте, с сероводородом. Написать все уравнения реакций. Сделать общий вывод об изменении окислительно-восстановительных свойств серы с изменением ее степени окисления.

### **Опыт № 7. Реакции диспропорционирования (самоокисления - самовосстановления)**

#### **а) реакция диспропорционирования сульфита натрия**

Поместить в тигель примерно 3г кристаллического сульфита натрия и высушить его в печи при температуре примерно 600 °С в течении получаса. Дать тиглю остыть (**Ни в коем случае нельзя опускать тигель под холодную струю воды!**). Растворить содержимое тигля в воде. Разделить раствор на две части. К первой части раствора добавить 0,5 - 1 мл раствора сульфата меди (II), ко второй – раствор хлорида бария, подкисленного 2 моль/л раствором азотной кислоты. Отметить окраску осадков.

Повторить эксперимент с исходным веществом - гептагидратом сульфита натрия.

Как объяснить различные окраски осадков? Написать уравнение реакции

разложения сульфита натрия, учитывая, что вторым продуктом прокаливания является сульфат натрия. Как изменилась степень окисления серы в данной реакции? Для каких степеней окисления серы возможны реакции диспропорционирования?

#### **б) реакция диспропорционирования брома**

Внести в пробирку примерно 1 мл бромной воды и добавить к ней 2 моль/л раствор щелочи до обесцвечивания раствора.

Написать уравнение реакции взаимодействия брома со щелочью, учитывая, что при этом получают соли бромоводородной и бромноватистой кислот. Указать, как изменяется степень окисления брома. Какие реакции называются реакциями диспропорционирования?

### **Опыт № 8. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции**

#### **а) разложение нитрата серебра**

В цилиндрическую пробирку поместить несколько кристаллов нитрата серебра. Пробирку укрепить в штативе горизонтально и на маленьком пламене горелки нагревать соль до полного разложения. Отметить окраску выделяющихся газообразных продуктов.

Какие газы выделяются при разложении нитрата серебра? Написать уравнение реакции, учитывая, что кроме газообразных продуктов разложения получается металлическое серебро.

#### **б) разложение нитрата меди (II)**

Поместить в пробирку несколько кристаллов тригидрата нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Закрепить в штативе горизонтально и осторожно нагревать маленьким пламенем горелки. Наблюдать изменение цвета взятой соли и выделение газов.

Написать уравнение реакции разложения нитрата меди, учитывая что продуктами реакции являются оксид меди, диоксид азота и кислород. Указать

окислитель и восстановитель в молекуле нитрата меди. Описать реакцию методом электронного баланса.

#### **в) разложение дихромата аммония**

В фарфоровую чашку поместить горкой несколько микрошпателей кристаллического дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (**Реактив должен быть воздушно сухим!**). В вершину горки вставить маленький кусочек ленты магния и зажечь ее. Через несколько секунд наблюдать бурное разложение соли.

Написать уравнение реакции, учитывая, что зеленые окатыши представляют собой оксид хрома (III). Кроме него образуются азот и пары воды. Атомы какого элемента являлись окислителями? Восстановителями? Как изменялась их степень окисления?

#### **г) разложение нитрата свинца (II) (нитрата магния(II))**

Поместить в пробирку 1 - 2 микрошпателя сухой соли. Закрепить пробирку в штативе горизонтально и осторожно нагреть. Наблюдать окраску выделяющегося газа.

Сделать вывод о составе газообразных продуктов разложения соли. Какой газ выделялся кроме кислорода? Какое вещество осталось в пробирке? Указать его цвет и написать формулу. Написать уравнение реакции разложение соли. Указать окислитель и восстановитель.

#### **д) разложение нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )**

Поместить в пробирку 1 - 2 микрошпателя нитрата аммония. Закрепить пробирку в штативе под углом  $45^\circ$  и осторожно нагреть.

Сделать вывод о составе газообразных продуктов разложения нитрата аммония. Написать уравнение реакции разложение нитрата аммония.

#### **ж) разложение нитрата натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) или нитрата калия ( $\text{KNO}_3$ )**

В цилиндрическую пробирку поместить 3 - 4 кристалла нитрата калия. Пробирку укрепить в штативе вертикально и нагреть на пламени горелки до расплавления соли и начала выделения пузырьков газа. Внести в пробирку тлеющую лучинку. Какой газ выделяется? Продолжить нагревание до полного прекращения выделения пузырьков газа. Доказать образование нитрита калия при

разложении нитрата. Для этого после охлаждения пробирки внести в нее 0,5 - 1 мл воды и, помешивая стеклянной палочкой, растворить твердый осадок. По 0,5 - 1 мл полученного раствора внести в 2 пробирки, в одной из которых содержится 0,5 - 1 мл раствора иодида калия, подкисленного 0,5 - 1 мл 2 моль/л серной кислоты, а в другой - 0,5 - 1 мл подкисленного раствора перманганата калия. Отметить, как изменилась окраска растворов в первом и во втором случае. Проверить, взаимодействует ли нитрат калия с иодидом калия.

Написать уравнения всех протекающих реакций.

### **Опыт № 9. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов**

#### **а) влияние pH среды на характер восстановления перманганата калия**

В три пробирки внести по 0,5 - 1 мл раствора перманганата калия. В одну пробирку добавить столько же 2 моль/л раствора серной кислоты, во вторую - столько же воды, в третью - такое же количество раствора щелочи. Во все три пробирки внести по два микрошпателя кристаллического нитрита калия и перемешать растворы до полного растворения кристаллов. Через 4 мин отметить изменение окраски раствора во всех трех случаях.

Написать уравнение реакций восстановления перманганата калия нитритом калия в кислой, нейтральной и щелочной среде. Учесть, что соединения марганца в различных степенях его окисления имеют характерные окраски: ион  $\text{MnO}_4^-$  имеет фиолетовую окраску,  $\text{MnO}_4^{2-}$  зеленую окраску, ион  $\text{Mn}^{2+}$  - слабо-розовую, а при малой концентрации практически бесцветен. Диоксид марганца и его гидроксид являются трудно растворимыми веществами бурого цвета. В кислой среде могут выделяться газообразные оксиды азота, которые являются продуктами побочно протекающей реакции взаимодействия нитрита калия с серной кислотой.

До какой степени окисления восстанавливается перманганат калия в растворах, имеющих pH больше 7, pH равно 7, pH меньше 7? Каково значение фактора эквивалентности перманганата калия в каждом из этих случаев?

### **б) влияние рН среды на смещение равновесия в реакциях диспропорционирования**

Поместить в пробирку небольшой кристаллик йода и 0,5 - 1 мл 2 моль/л раствора щелочи. Перемешать содержимое пробирки до полного растворения йода. К образовавшему бесцветному раствору прибавить столько же 2 моль/л раствора серной кислоты до появления бурой окраски раствора. Пользуясь раствором крахмала, доказать, что бурая окраска вызвана обратным процессом образования свободного йода.

При растворении йода в растворе щелочи получают соли йодоводородной и йодноватистой (НЮ) кислот. Написать сокращенное ионное уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции и объяснить появление свободного йода при подкислении раствора.

### **Опыт № 10. Окислительные и восстановительные свойства пероксидов**

#### **а) диспропорционирование пероксида водорода**

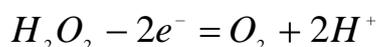
В пробирку с небольшим количеством пероксида водорода прибавить 2 моль/л раствор серной кислоты. Какой газ выделяется?

Составить схему реакции диспропорционирования пероксида водорода с образованием кислорода и воды. Подобрать коэффициенты методом полуреакции:

Для реакции восстановления пероксида водорода ( $H_2O_2$ -окислитель):



Для реакции окисления пероксида водорода ( $H_2O_2$ -восстановитель):



#### **б) взаимодействие пероксида водорода с йодидом калия**

К раствору йодида калия, подкисленному серной кислотой, прибавить

0,5 - 1 мл раствора пероксида водорода. Для какого вещества характерна появившаяся окраска раствора?

Написать уравнение реакции. Окислителем или восстановителем являлся в ней пероксид водорода?

**в) взаимодействие пероксида водорода с оксидом ртути (II)**

Поместить в пробирку 0,5 - 1 мл раствора нитрата ртути  $Hg(NO_3)_2$  и добавить столько же 2 моль/л раствора щелочи до выпадения осадка оксида ртути (II). Отметить цвет осадка. Добавить 0,5 - 1 мл раствора пероксида водорода и наблюдать изменение цвета осадка вследствие образования взвешенных частиц металлической ртути. Какой газ выделяется.

Написать уравнение реакции. Окислителем или восстановителем является пероксид водорода в данной реакции?

**г) взаимодействие пероксида бария с перманганатом калия**

В пробирку с несколькими каплями перманганата калия внести 2 микрошпателя пероксида бария  $BaO_2$ . Как изменился цвет раствора? Какой газ выделяется?

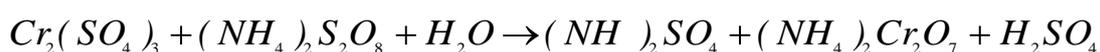
Написать уравнение реакции, учитывая, что выделяющиеся коричневые хлопья представляют собой диоксид марганца. Окислительные или восстановительные свойства проявляет в данной реакции пероксид бария?

Написать графические формулы диоксида марганца и пероксида бария.

**д) взаимодействие пероксодисульфата калия с сульфатом хрома (III)**

Пробирку с растворами соли хрома (III) – 0,5 - 1 мл, серной кислоты – 0,5 – 1 мл и нитрата серебра – 0,5 - 1 мл в качестве катализатора, нагреть на маленьком пламени горелки. В горячий раствор внести 3 кристаллика пероксодисульфата калия или аммония и снова нагреть смесь до изменения окраски.

Написать графическую формулу пероксодисульфата аммония, описать окислительно-восстановительную реакцию методом ионно-электронного баланса. указать окислитель и восстановитель:



## **Опыт № 11. Органические вещества в окислительно-восстановительных реакциях**

### **а) восстановление дихромата калия спиртом**

В пробирку с насыщенным раствором дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  – около 0,5 мл, внесли 0,5 мл концентрированной серной кислоты и 0,5 мл этилового спирта  $C_2H_5OH$ . Отметить изменение цвета раствора и появление специфического «яблочного» запаха, присущего уксусному альдегиду (ацетальдегид)  $CH_3CHO$ .

Написать уравнение реакции, учитывая, что хром (VI) перешел в хром (III).

### **б) восстановление аммиачного раствора нитрата серебра формальдегидом**

Внести в пробирку примерно 1 мл раствора нитрата серебра и прибавить столько же 2 моль/л раствора аммиака, встряхивая пробирку после прибавления каждой капли до растворения выпавшего осадка  $Ag_2O$  (**избытка  $NH_3$  избегать!**). К полученному прозрачному раствору прибавить 10%-ного раствора формальдегида (альдегид муравьиной кислоты  $HCHO$ ) в объеме, равным суммарному объему нитрата серебра и раствора аммиака, находящихся в пробирке. Перемешать раствор и поставить пробирку на кипящую водяную баню. В стакан с горячей водой. Через 3 минуты вынуть пробирку из стакана, вылить из нее раствор и ополоснуть водой из промывалки. Отметить на внутренних стенках пробирки, соприкасавшихся с раствором, образование серебряного зеркала.

Написать уравнение реакции. Расставить коэффициенты, используя метод ионно-электронного баланса.

### **в) восстановление перманганата калия щавелевой кислотой**

Внести в пробирку примерно по 0,5 мл раствора щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  и 2 моль/л раствора хлороводородной кислоты. Подогреть раствор до 80 градусов по Цельсию, поместив пробирку на 5 минут в водяную баню с горячей водой. Вынуть пробирку и прибавить около 0,5 мл раствора перманганата калия, встряхивая раствор после добавления каждой капли. Наблюдать обесцвечивание перманганата калия, обусловленное восстановлением его до марганца (II), а также

выделение диоксида углерода, до которого окисляется щавелевая кислота. Описать процесс методом ионно-электронного баланса.

## **2.4 Лабораторная работа № 4. Определение электродных потенциалов. Направление окислительно-восстановительных процессов. Электролиз**

### **Приборы и реактивы.**

Гальванометр; рН-метр — милливольтметр; подставка к прибору для гальванического элемента; электролитный мостик; источник электрического тока; стаканы вместимостью 50 мл; электрический провод; медная, железная и платиновая проволоки; цинк (пластинка и гранулированный х. ч.); медь (кусочки); олово (гранулированное); наждачная бумага; фенолфталеин.

### **Растворы.**

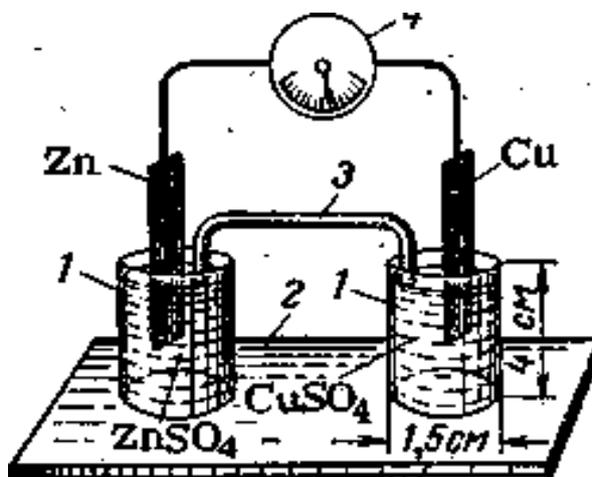
Иодной воды; сульфата цинка (1 моль/л; 0,01 моль/л); сульфата меди (1 моль/л); хлорида калия (1 моль/л, насыщенный); серной кислоты (2 моль/л); сульфата калия (1 моль/л); сульфата хрома (III) (0,5 моль/л); дихромата калия (0,5 моль/л); гексацианоферрата (III) калия (0,5 моль/л); смеси солей  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$  (по 1 моль каждой соли в 1 л раствора); смеси солей Fe (II) и Fe (III) (по 1 моль каждой соли в 1 л раствора).

### **Опыт № 1. Составление гальванических элементов.**

#### **а) составление медно-цинкового элемента.**

Один из микро стаканчиков 1 (рисунок 6) заполнить доверху 1 моль/л раствором сульфата цинка (точнее раствором, в котором активность ионов металла равна единице), другой - 1 моль/л раствором сульфата меди. Оба стаканчика поставить в углубления подставки 2. Соединить стаканчики электролитным мости-

ком 3, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром. Опустить в раствор сульфата цинка узкую цинковую пластинку, а в раствор сульфата меди - медную. Соединить электрическим проводом опущенные пластинки с гальванометром 4. Наблюдать отклонение стрелки гальванометра, указывающее на возникновение электрического тока вследствие разных значений электродных потенциалов цинка  $E_{(Zn^{2+}/Zn)}$  и меди  $E_{(Cu^{2+}/Cu)}$ .



1— микростаканчики; 2— подставка; 3— электролитный мостик; 4— гальванометр.

Рисунок 6 - Гальванический элемент Даниэля - Якоби

Изобразить двойной электрический слой на границе раздела металл — раствор его соли на цинковом и медном электродах. Чем они отличаются качественно?

Написать уравнения химических реакций, протекающих на электродах гальванического элемента, и суммарное уравнение химической реакции, в результате которой возникает электрический ток в данном элементе. В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи? Вычислить э. д. с. медно-цинкового элемента. Какие ионы и в каком направлении перемещаются в растворе?

**б) составление концентрационного гальванического элемента**

Наполнить стаканчики 1 (рисунок 6) растворами сульфата цинка разной концентрации: первый стаканчик — 1 моль/л  $ZnSO_4$ , второй — 0,01 моль/л  $ZnSO_4$ . Соединить стаканчики электролитным мостиком 3. Опустить в каждый стаканчик цинковые полоски и соединить их проводом с гальванометром. Отклоняется ли стрелка гальванометра?

Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов и уравнением Нернста, вычислить  $E$  каждого электрода. Написать уравнения химических процессов, протекающих на электродах. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи? Вычислить э. д. с. концентрационного гальванического элемента.

## Опыт № 2. Определение электродных потенциалов металлов

Измерить непосредственно потенциал отдельного электрода нельзя. Приводимые в справочниках значения электродных потенциалов являются относительными. Они измерены относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю  $E^0(2H^+/H_2) = 0$  В. В практической работе удобнее пользоваться другими стандартными электродами сравнения, имеющими постоянное значение электродного потенциала по отношению к стандартному водородному электроду. Чаще других применяются хлорсеребряный и каломельный электроды, электродные потенциалы которых в водородной шкале равны:  $E^0_{(AgCl/Ag)} = + 0,222$  В,  $E^0_{(Hg_2Cl_2/Hg)} = + 0,268$  В при заполнении электрода 1 моль/л раствором КС1.

Для измерения э. д. с. гальванического элемента, составленного из электрода сравнения и исследуемого электрода, удобно пользоваться потенциометрами любого типа, имеющими две шкалы измерений: одну - в единицах рН, вторую - в милливольтгах.

Определить стандартные электродные потенциалы цинка  $E_{(Zn^{2+}/Zn)}$  и меди  $E_{(Cu^{2+}/Cu)}$ , используя хлорсеребряный электрод.

Для определения электродного потенциала меди собрать гальванический

элемент, аналогично изображенному на рисунке 6, снабдив каждый стаканчик крышкой с двумя отверстиями: одно - для закрепления электрода, другое - для электролитного мостика 3. Один стаканчик на  $\frac{2}{3}$  его объема заполнить 1 моль/л раствором сульфата меди и опустить, в него медную пластинку, закрепив ее в крышке. В другой стакан налить 1 моль/л раствора KCl и закрепить в крышке стакана хлорсеребряный электрод, опущенный в раствор. Соединить растворы электролитным мостиком и подключить электроды проводом к милливольтметру - рН-метру. После установления стационарного положения стрелки потенциометра записать значение э. д. с. медно-серебряного элемента по показанию шкалы прибора в милливольттах.

Для определения стандартного электродного потенциала цинка провести аналогичное измерение э. д. с. гальванического элемента, составленного из цинкового и хлорсеребряного электродов. Для этого на место медного полуэлемента поместить стаканчик с 1 моль/л раствора ZnSO<sub>4</sub> и опустить в него цинковую пластинку. Записать показания вольтметра.

Вычислить стандартные потенциалы  $E^0$  медного и цинкового электродов по экспериментально полученным значениям э. д. с. гальванических элементов и значению потенциала хлорсеребряного электрода  $E^0_{(AgCl/Ag)} = + 0,222$  В. При вычислении значений потенциалов меди и цинка учесть, что для первого элемента

$$\text{э. д. с.} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(AgCl/Ag)},$$

а для второго элемента

$$\text{э. д. с.} = E_{(AgCl/Ag)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)}.$$

Следовательно,

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = \text{э. д. с.} + E_{(AgCl/Ag)};$$

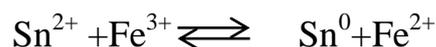
$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E_{(AgCl/Ag)} - \text{э. д. с.}$$

Сравнить полученные значения с табличными значениями стандартных электродных потенциалов.

### Опыт № 3. Измерение ЭДС гальванического элемента с инертными электродами

В гальванических элементах типа Даниэля - Якоби (медно-цинковый) сами металлические электроды принимают участие в окислительно-восстановительной реакции, лежащей в основе работы элемента. Однако большинство окислительно-восстановительных процессов в растворах протекают между простыми и сложными ионами. При измерении э. д. с. гальванического элемента на основе таких реакций применяют инертные электроды — платиновые или графитовые, которые не участвуют в протекающих химических взаимодействиях, а являются лишь передатчиками электронов между ионами-восстановителями и ионами-окислителями.

Измерить э. д. с. гальванического элемента на основе окислительно-восстановительной реакции:



Для этого в один стаканчик (рисунок б) налить смесь солей двухвалентного и четырехвалентного хлорида олова с концентрацией обоих ионов олова 1 моль/л. Поместить инертный платиновый электрод. На поверхности платинового электрода устанавливается равновесие,



которое и определяет потенциал электрода  $E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})}$ . В другой стаканчик погрузить платиновую проволоку в раствор смеси солей железа (III) и железа (II) с концентрацией обоих ионов железа 1 моль/л. В этом случае на поверхности платинового электрода возникает равновесие,



определяющее потенциал электрода  $E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$ . Соединить стаканчики электролитным мостиком, подключить электроды к потенциометру и записать значение э. д. с. гальванического элемента по показанию шкалы прибора в милливольтках.

Пользуясь значениями стандартных, электродных потенциалов, вычислить э. д. с. исследованного гальванического элемента. Сравнить значение э. д. с. полученное в опыте и вычисленное по табличным данным.

#### **Опыт № 4. Направление окислительно-восстановительных процессов.**

Определить направление окислительно-восстановительной реакции:

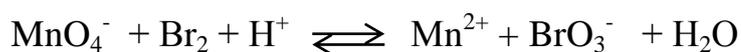


Внести в пробирку по 2 - 3 капли сульфата хрома (III) и сульфата калия и добавить к ним 1 - 2 капли йодной воды. Происходит ли окисление хрома (III) йодом, которое должно сопровождаться обесцвечиванием йода?

В другую пробирку внести по несколько капель раствора дихромата калия и серной кислоты, затем добавить 3 - 4 капли йодида калия. Почему раствор окрасился в коричневый цвет? В прямом или обратном направлении протекает данная окислительно-восстановительная реакция?

Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления для протекающей окислительно-восстановительной реакции. Рассмотреть данную реакцию как процесс, протекающий при работе гальванического элемента. Выписать значения соответствующих электродных потенциалов и вычислить э. д. с. Отметить положительное значение э. д. с. для протекающего окислительно-восстановительного процесса, а также тот факт, что окислителем является окисленная форма гальванической пары, имеющая более высокий электродный потенциал, а восстановителем — восстановленная форма пары с меньшим потенциалом.

Пользуясь электродными потенциалами, решить вопрос, возможна ли при стандартных условиях реакция



Ответ мотивировать.

### **Опыт № 5. Образование гальванических пар при химических процессах**

#### **а) взаимодействие цинка с серной кислотой в отсутствие и в присутствии меди**

Внести в пробирку 5 - 6 капель 2 моль/л серной кислоты и кусочек чистого цинка (без примесей). Наблюдается ли вытеснение водорода из серной кислоты? Коснуться медной проволокой кусочка цинка в пробирке. Как изменяется интенсивность выделения водорода на каком из металлов он выделяется? Отнять медную проволоку от цинка и убедиться, что интенсивность выделения водорода снова изменяется. Указать направление перехода электронов в паре цинк - медь. Какой металл будет иметь отрицательный заряд и являться катодом для ионов водорода, имеющих в растворе?

Этот же эффект можно наблюдать в опыте, поставленном следующим образом.

В две пробирки внести по 5 - 6 капель 2 моль/л серной кислоты. В одну из пробирок прибавить каплю раствора сульфата меди и в обе пробирки опустить по кусочку чистого цинка (без примесей). Наблюдать различную интенсивность выделения водорода в пробирках. Что появилось на поверхности цинка в присутствии сульфата меди? Какова роль соли меди, в присутствии которой водород выделяется интенсивнее?

#### **б) коррозия оцинкованного и луженого железа**

В две пробирки налить на  $\frac{2}{3}$  их объема дистиллированной воды и добавить

по 2 - 3 капли раствора 2 моль/л серной кислоты и гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Последний является чувствительным реактивом на ионы  $Fe^{2+}$ , с которыми дает синее окрашивание. Растворы перемешать стеклянной палочкой.

Две железные проволочки очистить наждачной бумагой. Одной проволочкой плотно обмотать кусочек цинка, другой - кусочек олова и опустить их в приготовленные растворы. Наблюдать через несколько минут посинение раствора, в который погружена железная проволочка в контакте с оловом. Объяснить появление, ионов  $Fe^{2+}$  в растворе. Почему в растворе с парой железо - цинк синее окрашивание не появляется?

Описать наблюдаемые явления и ответить на поставленные вопросы. Дать схему перехода электронов при коррозии оцинкованного и луженого железа и указать, в каком случае при местном разрушении защитного покрытия будет происходить ржавление железа под остающимся неизменным защитным слоем.

Какой металл будет разрушаться первым в процессе коррозии в следующих парах: алюминий - медь, медь - никель, железо - никель?

## **2.5 Лабораторная работа № 5. Электролиз водных растворов**

### **Приборы и реактивы.**

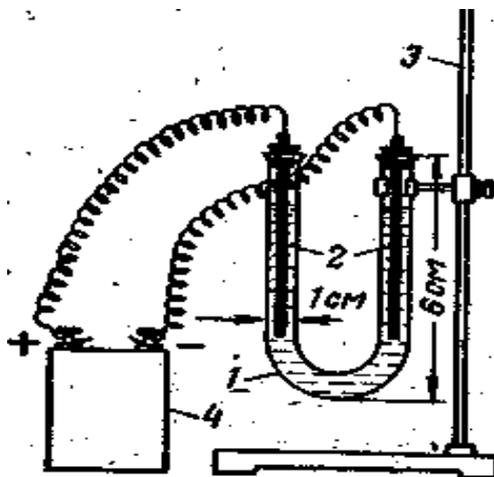
Прибор для электролиза; графитовые стержни; источник тока; медная проволока; электрический привод; фенолфталеин.

### **Растворы.**

Хлорида олова (II) (0,25 моль/л); иодида калия (0,1 моль/л); сульфата натрия (0,25 моль/л); сульфата титана (IV) (0,125 моль/л); нейтрального лакмуса; крахмала; сульфата никеля (II) (0,25 моль/л); тиосульфата натрия (0,25 моль/л); сульфата меди (II) (0,25 моль/л).

## Опыт № 1. Электролиз водных растворов с инертными электродами.

Описанные ниже опыты проводят в приборе, представленном на рисунке 7.



1 - U-образная трубка; 2 - электроды; 3 - штатив; 4 - источник тока

Рисунок 7 - Прибор для электролиза

Электролизером является U-образная трубка 1; ее закрепляют в штативе 3. Электроды 2 представляют собой графит, вынутый из карандаша (графитовые электроды), или проволочки из соответствующих металлов (металлические электроды), вставленные в каучуковые пробочки. Пробки в электролизер вставляются неплотно. Источником тока 4.

Во всех опытах электролизер заполняют электролитом на 1/2 его объема. Электроды перед каждым опытом тщательно промывают дистиллированной водой.

### а) электролиз раствора хлорида олова (II)

Заполнить электролизер раствором хлорида олова (II). В оба колена электролизера опустить графитовые электроды и соединить их медными проволоками с источником тока. Наблюдать на катоде кристалликов блестящих кристалликов металлического олова. Окисление или восстановление олова происходит на катоде? Написать уравнение катодного процесса. Доказать образование свободного хлора на аноде, для чего через 4 - 5 мин пропускания электрического тока вынуть анод из электролизера, прибавить в анодное

пространство по 3 - 4 капли растворов йодида калия и крахмала и наблюдать появление синего окрашивания. Написать уравнение анодного процесса.

#### **б) электролиз раствора йодида калия**

В коническую пробирку налить на 3/4 ее объема раствор йодида калия и добавить по 5 - 6 капель фенолфталеина и крахмала. Растворы перемешать и вылить в электролизёр. Опустить в него графитовые электроды и присоединить их к источнику тока.

Отметить изменение цвета раствора около катода и анода. Написать уравнения катодного и анодного процессов. Почему окрасились растворы в катодном и анодном пространствах? Окисление или восстановление йода произошло на аноде?

По окончании опыта анод промыть сначала тиосульфатом натрия для более полного удаления с него йода, затем дистиллированной водой.

#### **в) электролиз раствора сульфата натрия**

В конической пробирке смешать приблизительно 1/2 объема пробирки раствора сульфата натрия с 1/4 объема пробирки нейтрального раствора лакмуса и вылить полученный раствор в электролизер. Пропустить через раствор электрический ток и отметить изменение окраски в обоих коленах электролизёра. Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата натрия. Какие вещества выделяются на катоде и на аноде? Объяснить изменение окраски лакмуса в катодном и анодном пространствах.

#### **г) электролиз, раствора сульфата титана (IV)**

Заполнить электролизер раствором сульфата титана (IV) и пропустить через него электрический ток, применяя графитовые электроды. Наблюдать в одном колене электролизера появление фиолетовой окраски раствора, обусловленной образованием ионов титана  $Ti^{3+}$ .

На каком электроде произошло образование  $Ti^{3+}$ ? Написать уравнение реакции электровосстановления титана.

## Опыт № 2. Электролиз водных растворов с растворимыми анодами

Налить в электролизер 0,5 моль/л раствора сульфата меди, опустить в него графитовые электроды и пропустить через раствор электрический ток. Через несколько минут прекратить электролиз и отметить на катоде красный налет меди. Написать уравнения катодного и анодного процессов. Какой газ в небольших количествах выделяется на аноде?

Не отключая электролизер от источника тока, поменять местами электроды в коленах электролизера, вследствие чего электрод, покрывшийся вначале медью, окажется анодом. Снова пропустить электрический ток. Что происходит с медью на аноде? Какое вещество выделяется на катоде? Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди с медным анодом.

Провести аналогичный опыт с 0,5 моль/л раствором сульфата никеля (II). Что выделяется на катоде? Написать уравнение катодного восстановления никеля. Какое вещество окисляется на аноде при электролизе сульфата никеля с угольным анодом? С никелевым анодом? Написать уравнения соответствующих анодных процессов.

## Список использованных источников

1 Практикум по неорганической химии [Текст] : учеб. пособие для вузов / [В. А. Алешин и др.]; под ред. Ю. Д. Третьякова. - М. : Академия, 2004. - 384 с. - (Высшее профессиональное образование). - Авт. указаны на обороте тит. л. - Библиогр.: с. 378. - ISBN 5-7695-1568-6.

2 Техника лабораторных работ по учебной практике: лабораторный практикум [Электронный ресурс] / Л.Б. Кашеварова, Н.Р.Стрельцова, Т.П. Павлова, В.А. Моско – Казань: КГТУ, 2009.

3 Рачинский, Ф. Ю. Техника лабораторных работ [Текст] / Ф. Ю. Рачинский, М. Ф. Рачинская; под ред. Д. П. Добычина. - Л. : Химия, 1982. - 432 с. - Библиогр.: с. 416-418. - Предм. указ.: с. 419-431.

4 Неорганическая химия [Текст] : в 3 т.: учебник / под ред. Ю. Д. Третьякова . - 2-е изд., испр. - М. : Академия, 2008. - (Высшее профессиональное образование), Т. 1 : Физико-химические основы неорганической химии. - , 2008. - 235 с. : ил - ISBN 978-5-7695-5240-3.

5 Неорганическая химия [Текст] : в 3 т.: учебник / под ред. Ю. Д. Третьякова . - М. : Академия, 2004. - (Высшее профессиональное образование), Т. 2 : Химия непереходных элементов. - , 2004. - 367 с. : ил - ISBN 5-7695-1436-1.

6 Леснова, Е. В. Практикум по неорганическому синтезу. [Текст] : учеб. пособие для хим. и хим.-технол. техникумов / Е. В. Леснова.- 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1977. - 168 с. : ил.

7 Неорганическая химия [Текст] : учебник: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова . - М. : Академия, 2007. - (Высшее профессиональное образование), Т. 3, кн. 1 : Химия переходных элементов. - , 2007. - 350 с. : ил - ISBN 5-7695-2532-0.

8 Неорганическая химия [Текст] : учебник: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова . - М. : Академия, 2007. - (Высшее профессиональное

образование), Т. 3, кн. 2 : Химия переходных элементов. - , 2007. - 400 с. : ил - ISBN 5-7695-2533-9.

9 Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии [Текст] : учеб. пособие для вузов / Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжова ; под ред. Н. В. Коровина.- 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1998. - 256 с. : ил. - Библиогр.: с. 236. - Прил.: с. 237-254.

10 Неорганическая химия. Химия элементов [Текст] : в 2 кн.: учеб. для вузов / Ю. Д. Третьяков [и др.] . - М. : Химия, 2001, Кн. 1 : . - 472 с. : ил. - Библиогр.: с. 472. - ISBN 5-7245-1213-0.

11 Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ [Текст] / П. И. Воскресенский.- 10-е изд., стер. - М. : Химия, 1973. - 288 с. : ил.

12 Неорганическая химия. Химия элементов [Текст] : в 2 кн.: учеб. для вузов / Ю. Д. Третьяков [и др.] . - М. : Химия, 2001. Кн. 2 : . - Библиогр.: с. 1055. - ISBN 5-7245-1214-9.

13 Архипов, Б.Н. Лабораторные работы по неорганической, органической химии и техническому анализу [Текст] / Б.Н. Архипов .- 2-е изд., испр. и доп. - М. : Высш. шк., 1967. - 264 с. : ил.

14 Берлин, А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии [Текст] / А. Я. Берлин.- 3-е изд., испр. и доп. - М. : Химия, 1973. - 368 с. : ил. - Предм. указ.: с. 355-368.

15 Руководство к лабораторным работам по общей химии [Текст] : учеб. пособие для студентов нехим. специальностей вузов / А. Ф. Богоявленский . - М. : Высш. шк., 1972. - 192 с. : ил. - Прил.: с. 169-187.

16 Герчук, М. П. Руководство к практическим занятиям по неорганической химии [Текст] : учеб. пособие для кооп. ин-тов / М. П. Герчук. - М. : Изд-во Центросоюза, 1962. - 196 с. : ил.

17 Лабораторный практикум по общей химии [Текст] : полумикрометод: учеб. пособие для нехим. и хим.-технол. специальностей вузов / [З. Г. Васильева и др.]- 4-е стер. изд. - М. : Химия, 1971. - 309 с. : ил. - Прил.: с. 297-308.

18 Справочник по химии [Текст] : пособие для учащихся / П. И.

Воскресенский [и др.] .- 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Просвещение, 1974. – 288 с.  
- Прил.: с. 266-279. - Предм. указ.: с. 280-287.

19 Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ [Текст] : учеб. пособие для хим.-технол. специальностей вузов / М. Е. Позин [и др.]; под общ. ред. М. Е. Позина.- 2-е изд., перераб. и доп. - Л. : Госхимиздат, 1963. - 376 с. : ил. - Прил.: с. 370-376.

20 Методические указания к выполнению лабораторных работ по неорганической химии [Электронный ресурс] / Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.

21 Сборник контрольных вопросов и задач для защиты лабораторных работ по курсу химии: методические указания [Электронный ресурс] / Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.

22 Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества [Текст] : рук. по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лаб. условиях / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов.- 4-е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1974. - 408 с. : ил.

23 Практикум по общей и неорганической химии [Текст] : учеб. пособие для вузов / Л. Ю. Аликберова [и др.]. - М. : Владос, 2004. - 320 с. - (Практикум для вузов). - Прил.: с. 293-310. - Библиогр.: с. 311. - ISBN 5-691-01143-X.

24 Коттон, Ф. Современная неорганическая химия [Текст] / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М. : Мир, 1969 Т. 1 : Общая теория / пер. с англ. С. С. Чуранова ; под ред. К. В. Астахова. - 1969. - 224 с.: ил. - Библиогр.: с. 221-223. Т. 2 : Химия непериодических элементов : пер. с англ. Е. К. Ивановой, Г. В. Прохоровой, С. С. Чуранова; под ред. К. В. Астахова. - 1969. - 494 с.: ил. - Библиогр.: с. 487. Т.3 : Химия переходных элементов : пер. с англ. М.Н. Варгафтика; под ред. М.Е. Дяткиной. - 1969. - 592 с.: ил. - Предм. указ.: с. 577-588.

25 Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп [Текст] : справочник / под ред. В. А. Филова . - Л. : Химия, 1988. - 512 с. - Прил.: с. 456-499. - Библиогр.: с. 500-501.

## Приложение А

(справочное)

### Значения некоторых величин

$$1 \text{ кал.} = 2,613 \cdot 10^{19} \text{ эВ}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96,484 \text{ Дж/моль} = 3,287 \cdot 10^{-20} \text{ кал.}$$

$$1 \text{ Д (Дебай)} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$$

$$0 \text{ К (Абсолютный ноль)} = - 273,15^\circ\text{С}$$

$$\text{Постоянная Фарадея} = 96484,56 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч/моль}$$

$$\text{Постоянная Авогадро (N)} = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$$\text{Газовая постоянная (R)} = 8,3144 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\text{Постоянная Планка (h)} = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$\text{Заряд электрона (e)} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

Таблица А.1- Соотношения между некоторыми внесистемными единицами и единицами СИ.

Внесистемные единицы	Единицы СИ
Микрон (мк)	$10^{-6} \text{ м} = 10^{-4} \text{ см}$
Ангстрем (Å)	$10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$
Литр (л)	$1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 1000 \text{ см}^3$
Миллилитр (мл)	$1 \text{ см}^3$
$1 \text{ г/см}^3$	$1000 \text{ кг/м}^3$
Атмосфера физическая (атм) = 760 мм.рт.ст.	$101325 \text{ Н/м}^2 \text{ (Па)}$ $1,01 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 \text{ (Па)}$
Миллиметр ртутного столба (мм.рт.ст)	$133,32 \text{ Н/м}^2 \text{ (Па)}$
Литр-атмосфера (дм <sup>3</sup> -атм)	$101,326 \text{ Дж}$

## Приложение Б

(справочное)

### Соотношения между единицами некоторых физических величин

Единицы силы:

$$1 \text{ Н} = 10^5 \text{ дин} = 0,102 \text{ кгс}$$

Единицы работы, энергии и количества теплоты:

$$1 \text{ Дж} [\text{Н}\cdot\text{м}] = 10^7 \text{ эрг} = 0,239 \text{ кал} = 2,78\cdot 10^{-7} \text{ Вт}\cdot\text{ч} = 0,102 \text{ кгс}\cdot\text{м} = 6,24\cdot 10^{18} \text{ эВ}$$

Единицы мощности:

$$1 \text{ Вт} [\text{Дж}/\text{с}] = 10^7 \text{ эрг}/\text{с} = 0,239 \text{ кал}/\text{с}$$

Единицы давления и механического напряжения:

$$1 \text{ Па} [\text{Н}/\text{м}^2] = 10^{-5} \text{ бар} = 1,02\cdot 10^{-5} \text{ кгс}/\text{м}^2 = 7,5\cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = 7,5\cdot 10^{-3} \text{ торр}$$

Единицы температуры:

$$T, \text{ К (градусы Кельвина)} = 273,15 + T \text{ }^\circ\text{С (градусы Цельсия)} = 255,37 + T \text{ }^\circ\text{F}$$

(градусы Фаренгейта)

Единицы удельной теплоемкости:

$$1 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К}) = 10^7 \text{ эрг}/(\text{г}\cdot^\circ\text{С}) = 2,39\cdot 10^{-4} \text{ ккал}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{С})$$

Единицы теплопроводности:

$$1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}) = 10^5 \text{ эрг}/(\text{с}\cdot\text{см}\cdot^\circ\text{С}) = 0,860 \text{ ккал}/(\text{ч}\cdot\text{м}\cdot^\circ\text{С})$$

Единицы количества электричества:

$$1 \text{ Кл} [\text{А}\cdot\text{с}] = 2,78\cdot 10^{-4} \text{ А}\cdot\text{ч}$$

## Приложение В

(обязательное)

### Свойства некоторых кислот и оснований

Таблица В.1 - Константы диссоциации ( $K_d$ ) кислот и оснований

Кислота	$K_d$	Основание	$K_d$
CH <sub>3</sub> COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	NH <sub>4</sub> OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$3,4 \cdot 10^{-7}$
	K <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$1,5 \cdot 10^{-9}$
H <sub>2</sub> S	K <sub>1</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> K <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-9}$
	K <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub> K <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-12}$
	K <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-4}$
HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	Ba(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-1}$
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-3}$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>1</sub>	Co(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	K <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	K <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-4}$
HNO <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Pb(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$3,0 \cdot 10^{-8}$
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub>	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$
	K <sub>2</sub>	Be(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-11}$
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>1</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$1,5 \cdot 10^{-1}$
	K <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-2}$
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	K <sub>1</sub>	LiOH	$6,8 \cdot 10^{-1}$
HClO	$2,9 \cdot 10^{-8}$		
HClO <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2}$		
HJO <sub>3</sub>	$2,3 \cdot 10^{-11}$		

## Приложение Г

(обязательное)

### Гальванический элемент

Таблица Г.1 - Электродные потенциалы металлов ( $E^0$ )

Э	$\text{Э}^{n+}$	$E^0, \text{В}$	Э	$\text{Э}^{n+}$	$E^0, \text{В}$
Li	$\text{Li}^+$	-3,045	Ni	$\text{Ni}^{2+}$	-0,250
Rb	$\text{Rb}^+$	-2,925	Mo	$\text{Mo}^{3+}$	-0,200
K	$\text{K}^+$	-2,924	Sn	$\text{Sn}^{2+}$	-0,136
Cs	$\text{Cs}^+$	-2,923	Pb	$\text{Pb}^{2+}$	-0,126
Ba	$\text{Ba}^{2+}$	-2,905	W	$\text{W}^{3+}$	-0,050
Sr	$\text{Sr}^{2+}$	-2,888	Fe	$\text{Fe}^{3+}$	-0,037
Ca	$\text{Ca}^{2+}$	-2,766	H	H	0,0
Na	$\text{Na}^+$	-2,714	Re	$\text{Re}^{3+}$	+0,300
Mg	$\text{Mg}^{2+}$	-2,363	Cu	$\text{Cu}^{2+}$	+0,337
Be	$\text{Be}^{2+}$	-1,847	Te	Te	+0,400
Ti	$\text{Ti}^{2+}$	-1,630	Ru	$\text{Ru}^{2+}$	+0,450
Zr	$\text{Zr}^{4+}$	-1,539	Rh	$\text{Rh}^+$	+0,600
Mn	$\text{Mn}^{2+}$	-1,179	Hg	$\text{Hg}^{2+}$	+0,789
Cr	$\text{Cr}^{2+}$	-0,913	Ag	$\text{Ag}^+$	+0,799
Zn	$\text{Zn}^{2+}$	-0,763	Pd	$\text{Pd}^{2+}$	+0,987
Cr	$\text{Cr}^{3+}$	-0,744	Ir	$\text{Ir}^{3+}$	+1,150
Fe	$\text{Fe}^{2+}$	-0,440	Pt	$\text{Pt}^{2+}$	+1,188
Cd	$\text{Cd}^{2+}$	-0,403	Au	$\text{Au}^{3+}$	+1,489
In	$\text{In}^{3+}$	-0,342			
Co	$\text{Co}^{2+}$	-0,277			

## Приложение Д

(обязательное)

### Окислительно-восстановительные реакции

Таблица Д.1 - Нормальные окислительные потенциалы

Уравнение электродной реакции	$E^0$ , В
$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,68
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,56
$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,9
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightarrow \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Ni}(\text{OH})_3 + e \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,49
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,50
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	+0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,15

Продолжение таблицы Д.1

Уравнение электродной реакции	$E^0$ , В
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,88
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,8
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e} \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,53
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,5
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,41
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
$\text{BrO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	+0,54

## Приложение Ж

(обязательное)

### Методы составления ОВР

Методы уравнивания ОВР основаны на записи полуреакций окисления и восстановления.

#### 1. Метод электронного баланса.

Этот метод используется для уравнивания ОВР, протекающих в газовой и (или) твердой фазе.

##### *Алгоритм метода:*

1. Найти атомы, у которых изменяется степень окисления ( $CO$ ), и составить схему полуреакций окисления и восстановления с участием этих атомов.

2. Уравнять каждую полуреакцию, добиваясь:

– материального баланса (равенства числа атомов каждого элемента в правой и левой частях уравнения);

– баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов в правой и левой частях уравнения реакции). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов.

3. Умножить каждую полуреакцию на коэффициенты:

– учитывающие стехиометрию реагирующих (образующихся) молекул (численное отношение между атомами в полуреакциях должно соответствовать стехиометрии молекул);

– для достижения электронного баланса: сумма отданных электронов должна быть равна сумме принятых электронов.

4. Сложить полуреакции (при этом  $\Sigma e = 0$ ).

5. Проверить материальный баланс.

Таблица Ж.1 – Пример использования метода электронного баланса

Шаги алгоритма	Решение
<p><b>а) <math>MnS + O_2 = Mn_3O_4 + SO_2</math></b></p>	
<p>1), 2)</p>	<p><math>Mn^{+2} - \frac{2}{3}e \rightarrow Mn^{+8/3}</math>     3, т.к. образуется молекула <math>Mn_3O_4</math>  <math>S^{-2} - 6e \rightarrow S^{+4}</math>     3, т.к. число атомов Mn и S в <math>MnS</math> равны  <math>O^0 + 2e \rightarrow O^{-2}</math>     2, т.к. образуется молекула <math>O_2</math></p>
<p>2), 3)</p>	<p><math>3Mn^{+2} - 2e \rightarrow 3Mn^{+8/3}</math>     1 полуреакции  <math>3S^{-2} - 18e \rightarrow 3S^{+4}</math>     окисления  <math>O_2^0 + 4e \rightarrow 2O^{-2}</math>     5 полуреакция восстановления</p>
<p>4), 5)</p>	<p><math>(3Mn^{+2} + 3S^{-2}) - 20e = 3Mn^{+8/3} + 3S^{+4}</math>  <math>5O_2^0 + 20e = 10O^{-2}</math>  <b><math>3MnS + 5O_2 = Mn_3O_4 + 3SO_2</math></b></p>
<p><b>б) <math>NH_4NO_3 = N_2O + H_2O</math> (реакция сопропорционирования)</b></p>	
<p>1) - 5)</p>	<p><math>N^{-3} - 4e = N^{+}</math>     1 полуреакция окисления  <math>N^{+5} + 4e = N^{+}</math>     1 полуреакция восстановления  <b><math>NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O</math></b></p>
<p><b>в) <math>KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2</math></b></p>	
<p>1)-3)</p>	<p><math>Mn^{+7} + e = Mn^{+6}</math> на 1 моль <math>MnO_2</math> приходится 1 моль <math>K_2MnO_4</math>  <math>Mn^{+7} + 3e = Mn^{+4}</math> т.к. иначе не будет баланса по <math>K^+</math>.  <math>O^{-2} - 2e = \frac{1}{2}O_2^0</math></p>

Продолжение таблицы Ж.1

4), 5)	$2Mn^{+7} + 4e = Mn^{+6} + Mn^{+4} \quad 1 \text{ полуреакция}$ <p style="text-align: center;"><i>восстановления</i></p> $O^{-2} - 2e = 1/2O_2^0 \quad 2 \text{ полуреакция окисления}$ $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$
$z) K_2MnO_4 = K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$	
1) – 5)	$3Mn^{+6} + 4e = 2Mn^{+5} + Mn^{+4} \quad \text{требование баланса по}$ <p style="text-align: center;"><math>K^+</math></p> $2O^{-2} - 4e = O_2^0$ $3K_2MnO_4 = 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$
<p style="text-align: center;"><i>Ясно, что если разложение <math>KMnO_4</math> (в) сопровождается разложением <math>K_2MnO_4</math> (z), то суммарный процесс нельзя уравнивать однозначно.</i></p>	

## 2. Метод электронно-ионного баланса.

ОВР, протекающие в водных растворах, расплавах и других ионизирующих растворителях, уравнивают методом электронно-ионного баланса. При составлении полуреакций используются ионы и (или) молекулы, присутствующие в растворе. Если вещество нерастворимо – оно записывается в недиссоциированном виде. Если атомы, у которых изменяются  $CO$ , входят в состав сразу нескольких частиц, то используются те частицы, концентрация которых преобладает. Например, в водном растворе слабой кислоты  $H_2S$  присутствуют анионы  $HS^-$  и  $S^{2-}$ , причём  $[H_2S] \gg [HS^-] \gg [S^{2-}]$ . Поэтому, из всех частиц, содержащих серу, для уравнивания используем  $H_2S$ .

### *Алгоритм метода:*

1. Найти частицы, атомы которых меняют  $CO$ , и составить полуреакции с их участием. При этом необходимо учитывать электролитическую диссоциацию и влияние рН среды (сильные электролиты диссоциируют полностью, слабые кислоты – только в щелочной среде, слабые основания – только в кислой).

2. Уравнять полуреакции, добиваясь:

– материального баланса. Для достижения материального баланса в водных растворах можно использовать молекулы  $H_2O$ , кроме того, в кислой среде – катионы  $H^+$ , в щелочной – анионы  $OH^-$ , в нейтральной – или  $H^+$ , или  $OH^-$  (таблица Ж.2).

– баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов всех ионов и электронов в левой и правой частях уравнения). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов.

3. Умножить полуреакции на коэффициенты, добиваясь выполнения условия: число отданных электронов (в полуреакции окисления) равно числу принятых электронов (в полуреакции восстановления).

4. Сложить обе полуреакции, в результате чего получится запись уравнения в ионной форме.

5. Добавить к левой и правой частям ионного уравнения одинаковое количество противоионов.

6. Записать уравнение в молекулярной форме.

Таблица Ж.2 - Использование  $OH^-$ ,  $H_2O$  и  $H^+$  для уравнивания ОВР.

Нарушение материального баланса в левой части	$pH \leq 7$	$pH \geq 7$
Недостаток $nO^{2-}$ ( $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$ )	$+ nH_2O \rightarrow + 2nH^+$ ( $Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+$ )	$+ 2nOH^- \rightarrow + nH_2O$ ( $Mn^{2+} + 8OH^- \rightarrow MnO_4^- + 4H_2O$ )
Недостаток $mH^+$ ( $O_2 \rightarrow 2H_2O$ )	$+ mH^+ \rightarrow$ ( $O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ )	$+ mH_2O \rightarrow + mOH^-$ ( $O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ )

Иногда возникает необходимость полуреакцию, или реакцию, составленную для кислой среды, уравнять для щелочной среды (или наоборот). В этом случае к обеим частям уравнения необходимо прибавить соответствующее количество противоионов  $OH^-$  (или  $H^+$ ).

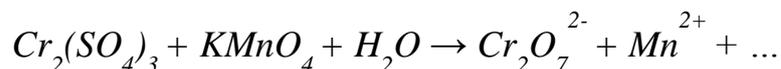
Например:  $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$  (pH ≤ 7)



$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$  (pH ≥ 7)

Таблица Ж.3 - Пример использования метода ионно-электронного баланса

Уравнять ОВР методом электронно-ионного баланса.

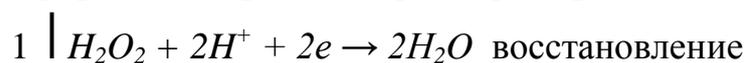
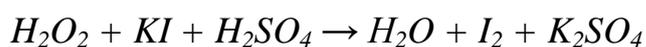


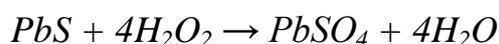
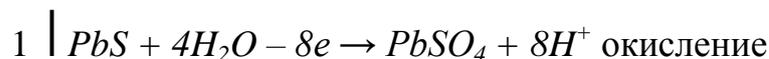
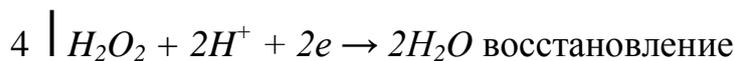
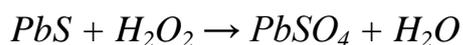
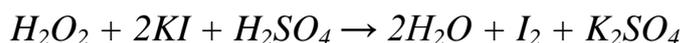
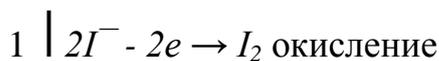
Шаги алгоритма	Решение
1)	$2Cr^{3+} \rightarrow Cr_2O_7^{2-}$ $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
2)	$2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \quad \text{⑤}$ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad \text{⑥}$
3)	$10Cr^{3+} + 35H_2O - 30e \rightarrow 5Cr_2O_7^{2-} + 70H^+$ $6MnO_4^- + 48H^+ + 30e \rightarrow 6Mn^{2+} + 24H_2O$
4)	$10Cr^{3+} + 11H_2O + 6MnO_4^- \rightarrow 6Mn^{2+} + 5Cr_2O_7^{2-} + 22H^+$
5)	$10Cr^{3+} + 15SO_4^{2-} + 11H_2O + 6MnO_4^- + 6K^+ \rightarrow$ $\rightarrow 6Mn^{2+} + 5Cr_2O_7^{2-} + 22H^+ + 15SO_4^{2-} + 6K^+$
6)	$5Cr_2(SO_4)_3 + 6KMnO_4 + 11H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 5H_2Cr_2O_7 + 6MnSO_4 + 6KHSO_4 + 3H_2SO_4$

Применим метод электронно-ионного баланса для уравнивания реакций с участием пероксида водорода.

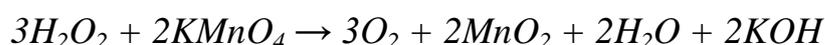
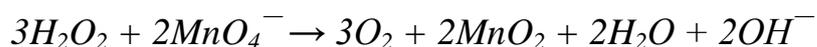
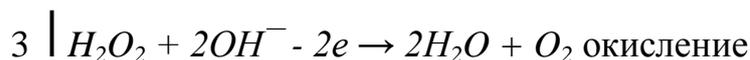
$H_2O_2$  может выступать как в роли восстановителя, так и в роли окислителя, а также разлагаться в результате диспропорционирования.

Окислительные свойства  $H_2O_2$

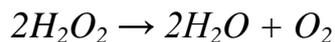




Восстановительные свойства  $H_2O_2$

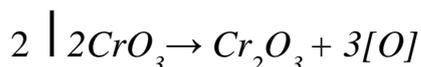
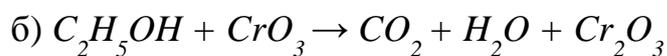
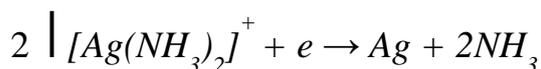
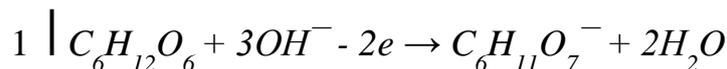
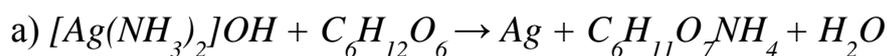


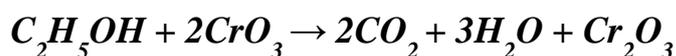
Самоокисление-самовосстановление  $H_2O_2$



### 3. Уравнивание ОВР с участием органических веществ.

Реакции с участием органических веществ в водных растворах уравнивают методом электронно-ионного баланса (а); в безводных средах можно использовать  $[O]$  (б).





#### 4. Диаграммы Латимера (потенциальные диаграммы).

Диаграммы Латимера - это простой и удобный способ описания окислительно-восстановительных свойств, проявляемых элементом в различных степенях окисления (СО). Слева направо выписываются соединения элемента в порядке понижения СО. Если при одной и той же СО элемент существует в форме нескольких частиц (молекул, ионов), то выбирается та из них, концентрация которой преобладает (например при рН > 7, при рН < 7). Над стрелками записывают величины (необязательно ! Чаще всего а = 1 для всех соединений, рН = 0 или 14).

Свойства диаграмм Латимера.

1. Если взять 2 точки в термодинамическом цикле такой диаграмм, то  $\Sigma n$  (по часовой стрелке) =  $\Sigma n$  (против часовой стрелки).

2. Условие диспропорционирования и сопропорционирования.

$A \xrightarrow{E_1} B \xrightarrow{E_2} C$ . Если  $E_2 > E_1$ , то В термодинамически нестабилен и диспропорционирует на А и С. Если  $E_2 < E_1$ , то термодинамически неустойчива смесь А и С. Происходит сопропорционирование А и С с образованием В.

## Приложение И

(обязательное)

### Расчет температурной зависимости энтропии вещества

Термодинамическое определение энтропии:  $\Delta S = Q/T$

а)  $T = \text{const}$  (фазовый переход):  $\Delta S = \Delta H_{\text{ф.п.}}/T_{\text{ф.п.}}$ . Скачкообразное увеличение,  $\Delta S_{\text{кип}} > \Delta S_{\text{пл}}$ , так как  $\Delta H_{\text{кип}} > \Delta H_{\text{пл}}$  («пл» - плавление, «кип» - кипение).

б)  $T \neq \text{const}$  (нет фазовых переходов),  $dS = \delta Q/T$  ( $d$  и  $\delta$  бесконечно малые приращения),  $\delta Q = C_p dT$ , откуда  $dS = C_p dT/T$ . Тогда на участке от  $T_1$  до  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ), где нет фазовых переходов,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

$C_p \neq f(T) \rightarrow \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1)$  (упрощенная формула)

$C_p = f(T) \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$  (точная формула)

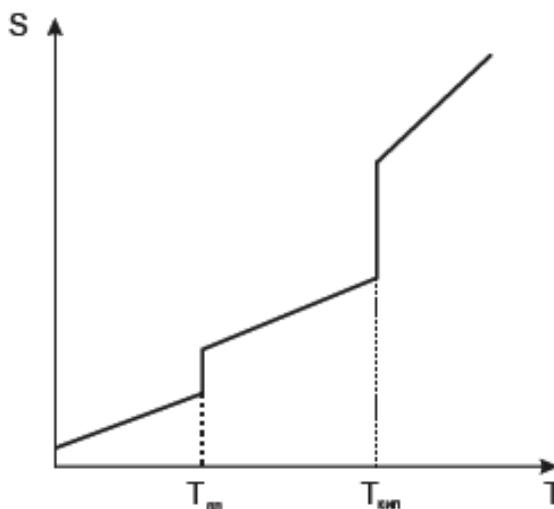


Рисунок И.1 - Типичный график зависимости  $S(T)$  для некоторого вещества. Вертикальные участки отвечают случаю а), наклонные – случаю б)

Аналитический вид зависимости ( $T_1 > T_{\text{кипения}}$ ):

$$S_{T_1} = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} C_{p, \text{тв}} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_{p, \text{ж}} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_1} C_{p, \text{г}} dT$$