

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Романчук Иван Сергеевич

Должность: Ректор

Дата подписания: 07.10.2022 11:06:58

Уникальный программный ключ:

6319edc2b582ffda6ea443ff01d5779368d0957ac34f5cd074d81181530452479

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ХИМИИ

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*А. В. Кертман, Т. М. Бурханова, Н. А. Хритохин, Г. М. Можяев*

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ЧАСТЬ II

Учебно-методический комплекс.

Методические указания по выполнению лабораторных работ  
для студентов 1 курса  
направления 04.03.01 «Химия»

Тюмень

Издательство

Тюменского государственного университета

2019

**УДК 546(075.8)**

**ББК**

**А. В. Кертман, Т. М. Бурханова, Н. А. Хритохин, Г. М. Можаяев.**  
**Неорганическая химия. Часть II:** учебно-методический комплекс. Методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов 1 курса направления 04.03.01 «Химия». Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2019. 40 с.

Учебно-методический комплекс написан в соответствии с рабочей программой курса «Неорганическая химия», читаемого студентам 1 курса Института химии направления 04.03.01 «Химия». Данный выпуск содержит описание занятий по кислотно-основным, окислительно-восстановительным свойствам соединений. Приведены краткие теоретические сведения по разделам курса, даны контрольные вопросы.

Рабочая учебная программа дисциплины опубликована на сайте ТюмГУ: Неорганическая химия [электронный ресурс] / Режим доступа: <https://op.utmn.ru/> свободный.

Рекомендовано к изданию кафедрой неорганической и физической химии. Утверждено первым проректором по учебной работе Тюменского государственного университета.

**ОТВЕТСТВЕННЫЙ ЗА ВЫПУСК:** О. В. Андреев, зав. кафедрой неорганической и физической химии, д-р хим. наук, проф.

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:** Л. А. Пимнева, зав. кафедрой общей и специальной химии, д-р хим. наук, проф.

Г. Н. Шигабаева, доцент кафедры органической и экологической химии ТюмГУ, канд. хим. наук

© ФГАОУ ВО Тюменский государственный университет, 2019

© А. В. Кертман, Т. М. Бурханова, Н. А. Хритохин, Г. М. Можаяев, 2019

## Лабораторная работа № 4

### **ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

В соответствии с современными представлениями электролиты в растворах подразделяются на две группы: неассоциированные (сильные) и ассоциированные. Если электролит в растворе диссоциирован нацело, он является неассоциированным. Примером таких электролитов в разбавленных водных растворах являются хорошо растворимые в воде соли, некоторые кислоты, щелочи. Все остальные электролиты в растворе относятся к группе ассоциированных, которые делятся на три подгруппы. К первой подгруппе (слабые электролиты) относятся такие электролиты, которые в растворе находятся как в виде ионов, так и недиссоциированных молекул. Вторая подгруппа (ионные ассоциаты) - это электролиты, которые в растворах существуют как в виде простых ионов, так и ионных ассоциатов (ионных пар, тройников, квадролей), т.е. образований, обусловленных электростатическим взаимодействием. Третья подгруппа - это комплексы различного вида (в их растворах наряду с простыми ионами имеются комплексные частицы).

Очевидно, что в зависимости от условий (концентрация раствора, его температура, свойства растворителя) один и тот же электролит может относиться к различным группам. Это принципиально важное обстоятельство позволяет строго рассчитывать количественные термодинамические характеристики электролитов.

Количественно процесс электролитической диссоциации характеризуется степенью диссоциации и константой диссоциации. Степень электролитической диссоциации равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы  $n$ , к общему (исходному) числу растворенных молекул  $n$ .

$$\alpha = n/n_{\text{общ.}}$$

Зависимость между константой диссоциации  $K_{д.}$ , степенью диссоциации  $\alpha$  и концентрацией раствора  $C$  определяется уравнением:

$$K_{д.} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

которое представляет собой закон разбавления Освальда. В тех случаях, когда  $\alpha \leq 0.1$ , можно принять, что  $1-\alpha \approx 1$ , тогда:

$$K_{д.} = C\alpha^2$$

Особенностью сильных электролитов является их полная электролитическая диссоциация в растворе, сопровождающаяся образованием гидратированных ионов и ионных пар. Последние отличаются от молекул тем, что ионы в них не соприкасаются непосредственно друг с другом, а разделены одним или несколькими слоями молекул воды, образуя с ними гидратные комплексы.

Современная теория сильных электролитов пользуется понятием «активность иона» для объяснения многообразия всех факторов, влияющих на свойства растворов сильных электролитов, таких как гидратация ионов и сила их электростатического взаимодействия, электропроводность, осмотическое давление, понижение давления пара и температуры кристаллизации, повышение температуры кипения и некоторые другие.

Активность иона - это доля ионов вещества, которая проявляет себя в действии, т.е. влияет на определенные свойства растворов сильных электролитов. Активность иона  $a$  пропорциональна концентрации иона  $C$  и для бинарных электролитов определяется выражением:

$$a = fC,$$

где  $C$  - молярная концентрация электролита; а  $f$  - коэффициент активности иона.

Если при диссоциации электролита ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и др.) из одной молекулы образуется  $n$  ионов какого-либо одного вида, то:

$$a = fCn$$

Активность ионов можно считать равной их концентрации лишь в сильно разбавленных растворах.

Активность ионов зависит не только от их концентрации, но также от концентрации других ионов, присутствующих в растворе. Суммарное влияние смеси различных ионов в растворе на активность каждого из них определяется с помощью ионной силы раствора  $\mu$ , которая зависит от концентраций и зарядов всех ионов, находящихся в растворе, и является мерой электростатического взаимодействия между ними.

Ионной силой раствора называется полусумма произведений концентраций каждого иона данного раствора на квадрат его заряда.

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

Коэффициент активности иона  $f$  в зависимости от  $\mu$  определяется по формуле Дебая-Хюккеля:

$$\lg f = -\frac{0,5Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

где  $Z$  - заряд иона.

Для растворов с ионной силой менее 0,01 можно пользоваться приближенной формулой:

$$\lg f = -0,5Z^2 \sqrt{\mu}$$

### Гидролиз солей

При растворении некоторых соединений в воде, в частности солей, наряду с процессами электролитической диссоциации с образованием гидратированных ионов протекает обменная реакция между молекулами воды и растворенного вещества. Такой процесс называется гидролизом.

Гидролиз бывает обратимым и необратимым. Положение равновесия обратимого гидролиза зависит от того, какой электролит более слабый - вода или образующееся соединение.

Вода является слабым электролитом. Равновесие реакции:



характеризует ионное произведение воды

$$K_{w,298} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Ионное произведение воды - величина постоянная при постоянной температуре. С повышением температуры  $K_w$  возрастает, т.е. с повышением температуры усиливается диссоциация молекул воды.

В чистой воде при 298K  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л. При добавлении к воде кислот или щелочей концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  меняется, что влияет на равновесие диссоциации воды.

Концентрацию ионов водорода удобно выражать в логарифмической шкале. Отрицательный десятичный логарифм этой концентрации называют водородным показателем и обозначают  $pH$ :

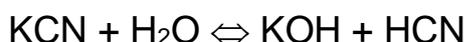
$$pH = -\lg a_{\text{H}^+} \approx -\lg[\text{H}^+],$$

Для нейтрального раствора  $pH=7$ , для кислого  $pH<7$ , для щелочного  $pH>7$ .

Изменение  $pH$  при растворении веществ в воде является одним из основных признаков, указывающих на протекание в растворе гидролиза. Характер гидролиза растворенного вещества определяется природой соли. Различают несколько вариантов гидролиза соли.

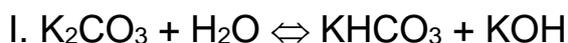
1. Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой практически не подвергается гидролизу, поскольку катион обладает слабо поляризующим действием, а анион не образует недиссоциированного соединения с ионами водорода. Растворы таких солей имеют нейтральную реакцию.

2. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуется по аниону, т.к. анион образует с ионами водорода слабодиссоциирующее соединение



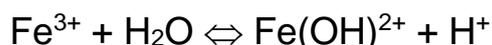
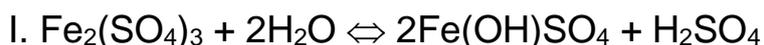
Реакция среды щелочная,  $pH > 7$ .

Соли, образованные многоосновной слабой кислотой, гидролизуются ступенчато:



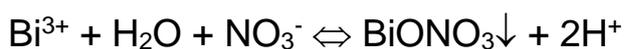
причем гидролиз идет в основном по первой ступени, протеканию гидролиза по второй ступени препятствуют ионы  $\text{OH}^-$ , образовавшиеся в результате гидролиза по первой ступени.

3. Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуется по катиону, т.к. катион образует с ионами гидроксидов слабодиссоциирующее соединение. Взаимодействие происходит в результате сильного поляризующего действия катиона соли на молекулы воды, находящиеся в гидратной оболочке. Поскольку в результате гидролиза образуется сильная кислота, то раствор такой соли имеет  $pH < 7$ . Соли многоосновных оснований гидролизуются ступенчато, причем протекает наиболее полно первая ступень гидролиза. Последняя ступень гидролиза практически не протекает:



При сильно поляризующем действии катиона на молекулу воды протекает гидролиз, причем усиление гидролиза происходит при уменьшении радиуса катиона и увеличении поляризующего действия иона.

Сильно поляризующее действие оказывают небольшие по размеру многозарядные ионы ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ионы d-элементов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.), соли которых в водных растворах в значительной степени гидролизуются. Для некоторых ионов ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) наряду с образованием гидроксолей в растворах образуются полиядерные комплексы. Некоторые соли (например, сурьмы и висмута) при растворении в воде образуют нерастворимые оксосоединения, выпадающие в осадок:



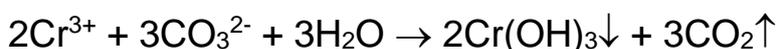
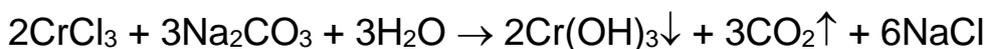
Раствор становится кислым ( $\text{pH} < 7$ ). Согласно принципу Ле-Шателье, чтобы предотвратить гидролиз этих солей с выпадением осадков, необходимо подкислять их растворы.

4. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону и по аниону.



$\text{pH}$  среды зависит от силы образующихся слабых кислоты и основания, обычно  $\text{pH}$  составляет 6-8.

При смешивании двух растворов, в одном из которых соль гидролизуются по аниону, а в другом - по катиону, гидролиз протекает глубоко, если выделяется газ или осадок, или образуется газ и осадок одновременно:



К реакциям гидролиза относятся также процессы взаимодействия с водой галогенангидридов:



Количественной оценкой гидролиза является степень  $h$  и константа  $K_e$  гидролиза. Степень гидролиза тем больше: чем больше  $K_w$ , т.е. чем больше температура (так как  $K_w$  возрастает с температурой); чем меньше  $K_{\text{кисл.}}$  или  $K_{\text{осн.}}$ , т.е. чем слабее кислота или основание, которые образуются в результате гидролиза соли; чем меньше концентрация, т.е. чем больше разбавлен раствор.

Константой гидролиза называется отношение произведения концентраций продуктов гидролиза к концентрации негидролизованной соли. Для реакции:



константа гидролиза запишется в виде:

$$K_e = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Величина  $K_e$ , в отличие от степени гидролиза, не зависит от концентрации раствора, поэтому является более удобной характеристикой процесса. Обе величины связаны между собой соотношением:

$$K_e = \frac{Ch^2}{1-h}$$

При малых значениях  $h$ :  $K_e \approx Ch^2$ ,

откуда: 
$$h = \sqrt{\frac{K_e}{C}}$$

### Буферные растворы

Буферные растворы - растворы, поддерживающие определенную концентрацию ионов водорода ( $pH$ ) при разбавлении и незначительно

изменяющие ее при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

Буферные растворы содержат либо слабую кислоту и ее соль, образованную сильным основанием, либо слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой. Буферными свойствами обладают также растворы, содержащие смеси солей многоосновных кислот. Добавление больших количеств сильной кислоты или щелочи приводит к потере буферных свойств раствора. Количество вещества эквивалента сильной кислоты или щелочи, необходимое для смещения  $pH$  1л буферного раствора на одну единицу, называется буферной емкостью. Буферная емкость раствора тем выше, чем больше концентрация компонентов и чем меньше эти концентрации различаются между собой. Буферное действие практически прекращается, когда один из компонентов раствора израсходуется примерно на 90%. Разбавление раствора не влияет заметно на изменение  $pH$ , но сильно влияет на буферную емкость. Каждый буферный раствор имеет определенное значение  $pH$ .

#### Гетерогенные равновесия

В насыщенном растворе малорастворимого электролита, например  $CaCO_3$ , находящегося в соприкосновении с твердой фазой, непрерывно протекают два противоположно направленных процесса. С одной стороны, полярные молекулы воды ориентируются определенным образом относительно ионов  $Ca^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$ , входящих в состав кристаллической решетки  $CaCO_3$ , а выделяющаяся при этом энергия гидратации способствует их отрыву от кристалла и переходу в раствор в виде гидратированных ионов. С другой стороны, гидратированные ионы  $Ca^{2+}$  и  $CO_3^{2-}$ , сталкиваясь при движении с твердой фазой, испытывают притяжение со стороны противоположно заряженных ионов, лежащих на ее поверхности, и, освобождаясь от гидратной оболочки, вновь занимают свои места в кристаллической решетке  $CaCO_3$ . Когда оба

процесса протекают с одинаковой скоростью, в системе устанавливается равновесие:



Переход ионов в раствор и обратный процесс - внедрение ионов в кристаллическую решетку твердого вещества - происходят лишь на его поверхности, которая при данной степени измельчения является постоянной величиной. В таком случае, на основании закона действия масс, состояние равновесия зависит только от произведения концентрации ионов, которое для данного малорастворимого электролита является величиной постоянной.

Произведение концентраций ионов (а более точно, активностей ионов) в насыщенном растворе малорастворимого электролита, находящегося в равновесии с осадком, есть постоянная при данной температуре величина, которая называется произведением растворимости и обозначается *ПР*.

Для карбоната кальция эта величина определяется выражением

$$ПР = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

Зная *ПР* малорастворимого электролита, можно вычислить его растворимость в молях на литр и в граммах на литр. Выведем уравнение, позволяющее рассчитывать растворимость по известному числовому значению *ПР*. Для этого концентрации катиона и аниона выразим через растворимость *S* электролита  $\text{K}_n\text{A}_m$ :

$$[\text{K}^{m+}] = nS$$

$$[\text{A}^{n-}] = mS$$

$$\text{Отсюда } ПР = (nS)^n(mS)^m = n^n m^m S^{(n+m)}$$

Следовательно, растворимость для вещества  $\text{K}_n\text{A}_m$

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{ПР}{n^n m^m}}$$

В приведенном методе расчета растворимости малорастворимых электролитов не принимаются во внимание гидролиз и

комплексообразование, в результате которых растворимость может возрастать.

Из понятия *ПР* вытекает условие образования осадков: малорастворимый электролит всегда выпадает в осадок, когда произведение концентрации ионов делается больше величины *ПР* электролита, т.е. в случае  $\text{CaCO}_3$ , когда  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] >> \text{ПР}$ . Это будет достигнуто прибавлением избытка электролита, содержащего  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{CO}_3^{2-}$  ионы. Растворение осадка происходит тогда, когда произведение концентраций ионов делается меньше величины *ПР* электролита, т.е. в случае  $\text{CaCO}_3$ , когда  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] << \text{ПР}$ . Этого можно достигнуть, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор. Это осуществляется образованием:

- малодиссоциированного соединения;
- комплексного иона;
- менее растворимого соединения;
- изменением заряда иона в окислительно-восстановительной реакции.

### Экспериментальная часть

#### **Опыт 1. Равновесие диссоциации воды. Водородный показатель**

Диссоциация молекул воды приводит к тому, что в любом водном растворе – кислом, нейтральном или щелочном, есть как ионы водорода, так и гидроксид-ионы. Их концентрацию можно рассчитать, используя ионное произведение воды. Для характеристики содержания ионов водорода в растворе используется водородный показатель – рН, значение которого можно определить как с помощью приборов (точно) (рН-метры, иономеры), так и с помощью индикаторов.

Для определения рН с помощью рН-метра, ознакомьтесь с устройством и порядком работы с ним. Следует учесть, что для определения рН раствора с помощью иономера, требуется 30-50 мл

раствора, поэтому для приготовления растворов их количества, указанные в опытах, кратно увеличивайте. Также помните, что после каждого определения рН данного раствора электроды ополаскивают дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой.

Для определения рН с помощью универсального индикатора необходимо каплю испытуемого раствора нанести с помощью стеклянной палочки или пипетки на полоску индикаторной бумажки (нельзя вносить индикаторную бумажку в раствор!). Окраску индикаторной бумажки сразу сравнивают с цветной шкалой, имеющейся на упаковке индикаторной бумаги.

В три пробирки налейте примерно по 2 мл дистиллированной воды. Добавьте в одну из пробирок 1 каплю 0.1М раствора HCl, в другую 1 каплю 0.1М раствора едкого натра. Измерьте рН жидкостей в каждой пробирке с помощью рН-метра и универсальной индикаторной бумаги.

а) Напишите уравнение диссоциации воды в упрощенном виде и в более точном, с учетом образования иона гидроксония, выражение для ионного произведения воды, его значение, теоретические значения концентраций ионов и значение рН в чистой воде, сравните с экспериментально найденным. Чем можно объяснить отличие (если оно есть) данных эксперимента и теории?

б) Напишите уравнения диссоциации HCl и NaOH. Используя экспериментально найденные значения рН, рассчитайте концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в каждом растворе. Как влияет добавка этих веществ на степень диссоциации воды?

## **Опыт 2. Равновесие диссоциации слабых электролитов. Степень диссоциации и влияние одноименного иона**

Налейте в пробирку примерно 2 мл 0.1М раствора уксусной кислоты, измерьте рН этого раствора с помощью рН-метра и индикаторной бумагой. С помощью шпателя добавьте в пробирку

примерно 0.3-0.5 г ацетата натрия, перемешайте до растворения и снова измерьте рН.

Повторите опыт, используя 0.1М раствор аммиака и кристаллический хлорид аммония, запишите найденные значения рН.

а) Напишите уравнения обратимых реакций, идущих в растворах уксусной кислоты и аммиака, выражения констант равновесия для этих реакций и их значения (из справочника). Используя найденные значения рН, рассчитайте концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в каждом растворе. Рассчитайте степени диссоциации уксусной кислоты и раствора аммиака по этим экспериментальным данным.

б) Повторите свои расчеты по значениям рН, найденным после добавления солей. Как влияет добавка солей, содержащих одноименные ионы, на степень диссоциации слабых электролитов?

### **Опыт 3. Буферные растворы**

а) Смешением равных объемов 0,2М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия приготовить 5-8 мл ацетатного буферного раствора и измерить его *pH*. Напишите уравнения диссоциации веществ в буферном растворе. Какие частицы преобладают в растворе? Используя найденные значения рН определите концентрацию ионов водорода в этом растворе.

б) В две пробирки налить по 1-2 мл приготовленного ацетатного буферного раствора. В одну из них добавить одну(!) каплю 0.1М HCl, в другую – одну каплю 0.1М раствора NaOH. Определить *pH* полученных растворов.

Сравните величину изменения рН ( $\Delta pH$ ) после добавления кислоты и щелочи в этом опыте и в опыте 1. Объясните различие, используя принцип Ле-Шателье.

**в) в) В** стаканчик налить несколько капель ацетатного буферного раствора и добавить стократное количество дистиллированной воды. Измерить  $pH$  полученного раствора.

Как должно было измениться значение  $pH$  при стократном разбавлении раствора соляной кислоты? Как изменилось оно при разбавлении буферного раствора? Чем объясняются буферные свойства буферных растворов?

#### **Опыт 4. Равновесие реакций гидролиза солей**

Что такое гидролиз? Какие типы гидролиза солей Вам известны?

**а) Определение типа гидролиза соли.** Универсальным индикатором определить  $pH$  водных растворов следующих солей: хлорида натрия, хлорида аммония, карбоната натрия, ацетата аммония.

Какие из этих солей подвергаются гидролизу? Напишите уравнения реакций гидролиза, теоретически определите характер среды в каждом растворе, сравните с данными эксперимента, объясните возможные причины расхождения.

Напишите выражения для констант гидролиза каждой соли, рассчитайте их значения, используя связь с константой диссоциации соответствующей кислоты или основания.

**б) Влияние температуры на гидролиз.** В пробирку налить 1-2 мл раствора ацетата натрия и добавить одну каплю фенолфталеина. Изменилась ли окраска индикатора? Нагреть пробирку с раствором соли в водяной баню с горячей водой, отметить изменение окраски. Снова охладить раствор до комнатной температуры и отметить наличие окраски.

Объясните результаты опыта, учитывая, что интервал перехода окраски фенолфталеина  $pH = 8-9$ . Как зависит степень гидролиза от температуры? Оцените знак  $\Delta H$  реакции гидролиза.

в) **Влияние разбавления на гидролиз.** В пробирку налить несколько капель концентрированного раствора хлорида сурьмы (III) и добавить по каплям дистиллированную воду. Что наблюдается? Написать уравнение гидролиза  $SbCl_3$ , учитывая образование при этом осадка оксохлорида сурьмы (III). Затем прибавить несколько капель концентрированной соляной кислоты до растворения осадка. Объяснить наблюдаемые явления.

г) **Полный гидролиз.** В пробирку налить 1-2 мл раствора хлорида железа (III) и добавить равный объем раствора карбоната натрия. Что наблюдается? Написать поэтапные ионные реакции гидролиза иона железа (III) и карбонат-иона, а также полное ионное и молекулярное уравнение происходящей реакции. Что способствует полному протеканию реакции гидролиза?

### **Опыт 5. Равновесие образования и растворения малорастворимых веществ. Произведение растворимости**

а) **Образование осадков.** Налить в пробирку по 1-2 мл раствора хлорида кальция и добавить равный объем раствора сульфата натрия. Наблюдается ли выпадение осадка?

В два стаканчика налейте по 1-2 капли исходных растворов и разбавьте 100-кратным количеством дистиллированной воды. Испытайте в пробирке, будет ли образовываться осадок при смешении этих растворов. При необходимости, процесс разбавления и испытания повторите еще раз.

Напишите ионное уравнение обратимой реакции, протекающей при образовании и осадка, выражение для константы равновесия этой реакции, учитывая ее гетерогенность, и ее значение (справочник). Используя это значение, оцените, при какой минимальной концентрации исходных растворов можно ожидать выпадение осадка.

б) **Сравнение растворимости.** В две пробирки налейте по 1-2 мл раствора соли свинца, добавьте в одну из них раствор йодида калия, в другую – такой же объем раствора хлорида калия. Отметьте цвет и количество выпавшего осадка.

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, учтя их обратимость, выражения для произведений растворимости соответствующих солей и их значения (справочник). Используя значения ПР, объясните различия в протекании опытов.

в) **Растворение осадков.** В пробирку налить 1-2 мл раствора оксалата натрия и прилить равный объем раствора хлорида кальция. Что наблюдается? Разделить полученный осадок на две пробирки и испытать на растворимость в соляной и уксусной кислотах. Объяснить наблюдаемые явления, пользуясь значениями констант диссоциации соответствующих кислот и произведения растворимости оксалата кальция. Какова величина константы равновесия суммарного процесса в первом и во втором случае?

г) **Малорастворимые соединения в реакциях обмена.** В пробирке смешать равные объемы (1-2 мл) растворов нитрата свинца и сульфата натрия. Дать осадку отстояться и слить большую часть раствора (декантация). Используя прием декантации промыть осадок дистиллированной водой. Отметить цвет осадка.

К чистому осадку в пробирке добавить 0,5 мл раствора сульфида аммония и хорошо перемешать стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Снова отделить и промыть осадок декантацией, после чего добавить к нему раствор сульфата натрия. Происходит ли обратное изменение цвета осадка?

Написать ионные уравнения реакций, учитывая их обратимость. Пользуясь величинами произведения растворимости солей, объяснить переход одного осадка в другой.

**Общий вывод к работе:** С какими видами равновесий в растворах электролитов Вы ознакомились? Как называются константы этих равновесий? Какие еще равновесия могут устанавливаться в растворах электролитов?

### Контрольные вопросы

1. Чем объясняется различная электропроводность водного и спиртового растворов одной и той же соли при равенстве концентраций?
2. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации? Как ее увеличить? Как уменьшить?
3. Почему для характеристики диссоциации сильных электролитов применяют термин «кажущаяся степень диссоциации»?
4. Как уменьшить концентрацию ионов водорода в растворе соляной кислоты?
5. Написать уравнения диссоциации сернистой и мышьяковой кислот и выразить в общем виде их константы диссоциации.
6. Вычислить константу диссоциации уксусной кислоты, если ее степень диссоциации в 0,1Н растворе равна 1,32 %.
7. В каком растворе и во сколько раз содержится больше ионов водорода: в 1 л 0,1Н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или в 2 л 0,1Н раствора  $\text{HCN}$ ?
8. Удельная электропроводность 0,6Н раствора бинарного электролита равна 0,069, а эквивалентная электропроводность при предельном разбавлении равна 129,6. Вычислить степень диссоциации электролита.
9. Вычислить концентрацию гидроксид-ионов в растворе хлорной кислоты, содержащем  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{HClO}_4$  при 298 К. Изменится ли эта концентрация при нагревании раствора до 373 К?
10. В 0,1Н растворах степень диссоциации щавелевой кислоты равна 31%, а соляной 92%. При какой концентрации раствора степень диссоциации щавелевой кислоты достигнет степени диссоциации соляной кислоты?

11. Вычислить концентрации ионов водорода в растворе муравьиной кислоты, если она диссоциирована в нем на 10%. Константа диссоциации равна  $2 \cdot 10^{-4}$ .

12. Вычислить  $pH$  3,6%-ного раствора  $HCl$  с учетом и без учета коэффициентов активностей ( $f_{HCl}=0,809$ ).

13. Вычислить ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,2 моль  $KCl$  и 0,1 моль  $Al_2(SO_4)_3$ .

14. Написать молекулярные и ионные уравнения растворения в соляной кислоте следующих малорастворимых в воде веществ: а)  $Cr(OH)_3$ ; б)  $Zn(OH)_2$ .

15. Смешаны растворы веществ: а)  $Na_2CO_3$  и  $BaCl_2$ ; б)  $FeSO_4$  и  $(NH_4)_2S$ . Составить молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия этих веществ.

16. Найти активности ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  в 0,01M растворе хлорида калия.

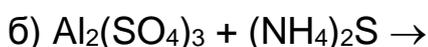
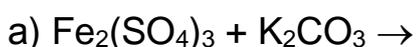
17. Во сколько раз уменьшится активность иона  $Na^+$  в 0,001M растворе хлорида натрия, если к 1 л этого раствора прибавить 0,01 моля соли сульфата алюминия?

18. Вычислить процент гидролиза  $NaHS$  в 0,01N растворе.

19. Вычислить степень гидролиза цианида калия при концентрациях 0,1 и 0,001N, если константа диссоциации  $HCN$  равна  $7,2 \cdot 10^{-10}$ .

20. Написать ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а)  $(NH_4)_2CO_3$ ; б)  $Na_3PO_4$ ; в)  $FeCl_3$ ; г)  $CuSO_4$ .

21. Написать уравнения следующих реакций (с учетом возможности необратимого гидролиза образующихся солей):



## Лабораторная работа № 5

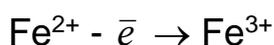
### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

#### Степень окисления. Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов.

Поскольку чисто ионных связей не существует, действительные (эффективные) заряды атомов в соединениях часто сильно отличаются по числовым значениям от степеней окисления. Однако понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и нахождения стехиометрических коэффициентов уравнений химических реакций.

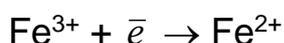
Если в результате реакции степень окисления атома увеличивается, то говорят, что он окисляется. Примерами окисления служат процессы:

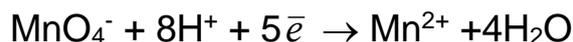
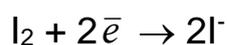


Из них видно, что окисление связано с отщеплением — потерей — электронов.

Если же в результате реакции степень окисления атома уменьшается, то говорят, что он восстанавливается.

В качестве примеров восстановления могут служить процессы, обратные записанным выше:





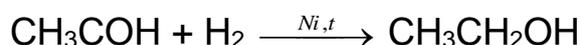
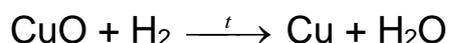
Из них видно, что восстановление связано с присоединением электронов восстанавливаемому атому.

Окисление — это отдача электронов, восстановление — присоединение электронов.

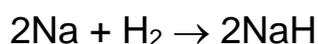
Атом, молекула или ион, принимающие электроны, называются окислителями. Атом, молекула или ион, отдающие электроны, называются восстановителями.

Понятие «окислитель» и «восстановитель» часто используют как совершенно однозначные характеристики окислительно-восстановительных свойств соединений. В действительности эти понятия относительны.

Так, например, молекулярный водород в огромном числе реакций используется как восстановитель. К числу таких реакций относятся:



Но в реакциях образования гидридов щелочных и щелочноземельных металлов тот же водород играет роль окислителя:



Целесообразно запомнить важнейшие окислители и восстановители. К важнейшим окислителям относятся:

- 1) свободные неметаллы (галогены, кислород, сера), которые в результате реакций превращаются в одноатомные анионы;
- 2) кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую или высокую степень окисления ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ );
- 3) одноатомные катионы, в которых элементы проявляют свою высшую степень окисления ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ ).

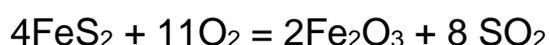
Важнейшими восстановителями являются:

1. свободные металлы, а из неметаллов – углерод и водород;
2. многоатомные ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет низшую или низкую степень окисления ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_2^-$ );
3. одноатомные ионы, в которых элементы проявляют низшую или низкую степень окисления ( $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Таким образом, вещества, содержащие атомы в высших степенях окисления, могут быть только окислителями, т.е. только принимать электроны. Вещества, содержащие атомы в низших степенях окисления, могут быть только восстановителями, т.е. только отдавать электроны. Вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями.

#### Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для реакций, не связанных с изменением степеней окисления элементов, характерны небольшие стехиометрические коэффициенты, нахождение которых обычно не вызывает трудностей. Напротив, реакции окисления-восстановления часто имеют сложную стехиометрию. Примером может служить окисление минерала пирита  $\text{FeS}_2$  кислородом:

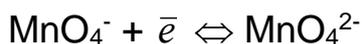
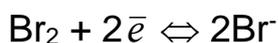
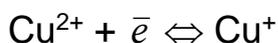


Поэтому нахождение стехиометрических коэффициентов реакций окисления-восстановления часто оказывается непростой задачей, которую решают с применением специально разработанных приемов. Рассмотрим метод полуреакций, обычно применяемый к реакциям в водных растворах.

Ключевая задача этого метода — составление уравнений полуреакций. При использовании этого метода каждая окислительно-восстановительная реакция представляется как алгебраическая сумма двух полуреакций: полуреакции восстановления окислителя и полуреакции окисления восстановителя. Составляя уравнения

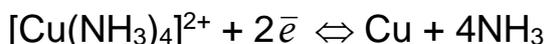
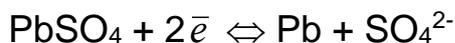
полуреакций, используют те же правила, что и при составлении обычных ионных реакций в растворах: для неэлектролитов и слабых электролитов записывают формулы их молекул, а для сильных электролитов — формулы только тех ионов, в состав которых входят атомы элементов, изменяющих в результате реакции степени окисления. От обычных ионных уравнений уравнения полуреакций отличаются наличием в них символов электронов.

Уравнения многих полуреакций очень просты. В них присутствуют всего три вида частиц: электроны и две формы соединений одного и того же элемента:



Одна из них — окисленная форма — содержит атомы элемента в более высокой степени окисления. В приведенных примерах окисленными формами являются  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{MnO}_4^-$ . Другая — восстановленная форма — содержит атомы этого же элемента в более низкой степени окисления. В приведенных примерах восстановленные формы — это  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$ .

Немного сложнее уравнения полуреакции типа:

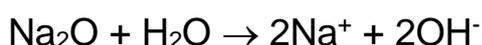


В этих полуреакциях наряду с атомами элементов, изменяющих степени окисления, присутствуют сульфат-ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и молекулы  $\text{NH}_3$ , все атомы которых сохраняют постоянные степени окисления, а сами эти ионы и молекулы имеют одинаковый состав в левой и правой частях уравнения.

Сложнее других полуреакции с участием кислородсодержащих анионов (оксоанионов) типа  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . В результате восстановления оксоанионы могут терять все входящие в их состав

атомы кислорода или часть этих атомов. Например, перманганат-ион в результате восстановления в кислой среде превращается в катион  $Mn^{2+}$ , теряя четыре атома кислорода. При восстановлении перманганат-иона в нейтральной и слабощелочной среде образуется оксид марганца (IV)  $MnO_2$ , в ходе этой реакции  $MnO_4^-$  отдает два атома кислорода.

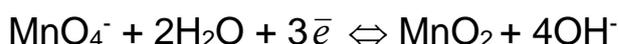
Составляя полуреакции восстановления оксоанионов, принимают, что атомы кислорода в оксоанионах имеют формальную степень окисления -2, хотя даже в ионных кристаллах оксидов щелочных и щелочноземельных металлов действительный заряд оксид-анионов  $O^{2-}$  не достигает этого значения. В соответствии со степенью окисления -2 предполагают, что атомы кислорода, отщепляющиеся от оксоанионов, реагируют с водой так же, как оксид-анионы, попадающие в раствор при разрушении кристаллических решеток ионных оксидов:



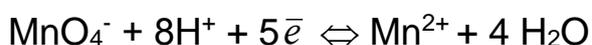
т.е. предполагают, что при взаимодействии одного иона  $O^{2-}$  с молекулой воды образуются два иона  $OH^-$ :



В соответствии с этим предположением полуреакцию восстановления перманганат-иона в нейтральной среде можно записать так:



При разрушении оксоанионов в кислой среде, где имеется избыток катионов  $H^+$ , образуются не гидроксид-ионы, а молекулы воды:



Для связывания одного атома кислорода в степени окисления -2 при этом расходуются два катиона  $H^+$ .

Полуреакции, составленные с использованием описанных приемов, приведены в справочниках, где они записаны как полуреакции восстановления, т.е. в левой части уравнения — окисленная форма, а в правой — восстановленная. Это сделано для того, чтобы не повторять в таблицах одну полуреакцию дважды, сначала как полуреакцию

окисления, а затем как полуреакцию восстановления.

Как же, используя полуреакции, составить уравнение реакции окисления — восстановления? Рассмотрим процесс составления уравнения на примере реакции между перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$  и сульфитом натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

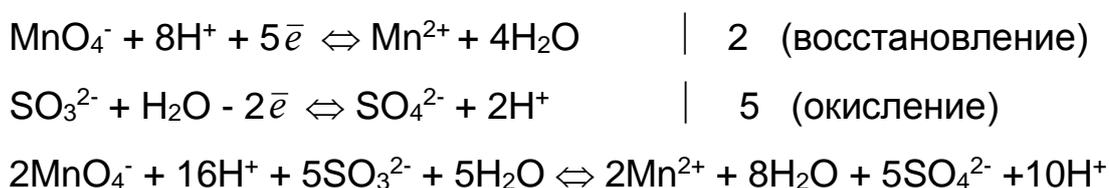
Прежде чем приступить к составлению уравнений, следует определить, какую роль играют каждая молекула и ион в данной реакции, т.е. назвать окислитель и восстановитель, а также те молекулы и ионы, атомы которых не изменяют степеней окисления. Если хотя бы одно из веществ, участвующих в реакции, содержит атом в высшей или низшей возможной для данного элемента степени окисления, то предсказать роль этого вещества можно, пользуясь перечнем, приведенным выше. Если оба вещества, участвующих в реакции, содержат атомы в промежуточных степенях окисления, то определить, какое из веществ будет окислителем, а какое — восстановителем, можно с помощью стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

В рассматриваемом примере перманганат калия содержит марганец в высшей степени окисления +7, и поэтому он может играть только роль окислителя. Сульфит натрия содержит серу в промежуточной степени окисления +4 и может быть и окислителем, и восстановителем. В данном случае в присутствии сильного окислителя — перманганата калия — сульфит натрия является восстановителем. Разбавленная серная кислота окислительно-восстановительными свойствами не обладает. Она играет роль источника ионов водорода, т.е. обеспечивает кислую реакцию среды.

После этого следует составить или найти в справочнике нужные уравнения полуреакций, а затем получить их алгебраическую сумму. Для этого обе полуреакции нужно записать одну под другой. Причем ту полуреакцию, которая описывает восстановление окислителя, следует

привести в табличной форме, а вторую полуреакцию нужно преобразовать: перенести все члены уравнения из левой части в правую и наоборот так, чтобы она превратилась в полуреакцию окисления восстановителя. Перед сложением надо все члены уравнения первой полуреакции умножить на число электронов, отдаваемых восстановителем во второй полуреакции, а все члены второй полуреакции следует умножить на число электронов, присоединяемых окислителем в первой полуреакции. После этого все члены левых и правых частей уравнения полуреакций суммируются. Таким образом, получается уравнение реакции окисления — восстановления в сокращенной ионной форме.

Для рассматриваемой реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде уравнение полуреакции восстановления  $\text{MnO}_4^-$  и уравнение полуреакции окисления  $\text{SO}_3^{2-}$  запишутся следующим образом:



Справа от вертикальной черты записываем множители — числа электронов. После приведения однородных членов уравнения (катионы  $\text{H}^+$ , молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ) получаем сокращенное ионное уравнение реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде:



Для получения молекулярной формы уравнения каждому иону добавляем определенное число противоионов, необходимое для полной нейтрализации заряда иона. Объединяя ионы в формулы молекул, получаем уравнение в молекулярной форме:



## Экспериментальная часть

### **Опыт 1. Окислительно-восстановительные свойства простых веществ**

а) В пробирку поместить кусочек медной проволоки и прилить 1-2 мл концентрированной азотной кислоты. При необходимости пробирку подогреть на спиртовке (**ТЯГА!**). Что происходит? Написать уравнение реакции, пользуясь электронно-ионным методом.

б) В пробирку налить 1-2 мл бромной воды и добавить немного цинковой пыли. Содержимое пробирки взболтать и дать отстояться. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

в) Повторить опыт а), поместив в пробирку вместо медной проволоки небольшой кусочек серы. Что происходит? Написать уравнение реакции, пользуясь электронно-ионным методом.

### **Опыт 2. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций**

В три пробирки налить по 1-2 мл 0.05 М раствора перманганата калия. В первую добавить несколько капель концентрированной серной кислоты, во вторую - дистиллированной воды, в третью - концентрированного раствора едкого натра. Во все три пробирки прилить двукратный объем 1 М раствора сульфита натрия. Что происходит? Написать уравнения реакций, пользуясь электронно-ионным методом. Определить фактор эквивалентности перманганата калия в каждой из этих реакций.

В третью пробирку добавить дистиллированной воды до исчезновения изумрудно-зеленой окраски. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, пользуясь электронно-ионным методом. К какому типу ОВР относится эта реакция?

### **Опыт 3. Окислительно-восстановительная двойственность**

В две пробирки налить по 1-2 мл подкисленного раствора нитрита натрия. В одну из них добавить несколько капель раствора перманганата калия, в другую - йодида калия и крахмала. Что происходит? Написать уравнения реакций, пользуясь электронно-ионным методом. В чем состоит условие проявления веществом окислительно-восстановительной двойственности? Вычислить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей в проведенных реакциях.

### **Опыт 4. Окислительные и восстановительные свойства перекиси водорода**

а) В пробирку налить 1-2 мл раствора пероксида водорода и добавить немного оксида марганца (IV). Что происходит? Написать уравнение реакции, пользуясь электронно-ионным методом. К какому типу ОВР относится эта реакция?

б) К 1-2 мл раствора йодида калия добавить такое же количество 1М раствора серной кислоты и затем по каплям прибавлять раствор пероксида водорода до появления желтой окраски. Что является продуктом реакции и как это определить? Написать уравнение реакции, пользуясь электронно-ионным методом.

в) К 1-2 мл раствора перманганата калия добавить такое же количество 1М раствора серной кислоты и затем по каплям добавлять раствор пероксида водорода до обесцвечивания раствора в пробирке. Испытать тлеющей лучинкой выделяющийся газ. Написать уравнение реакции, пользуясь методом электронно-ионного баланса.

### **Опыт 5. Внутримолекулярное окисление-восстановление**

На керамическую плитку поместить 1-2 г кристаллов бихромата аммония и прикоснуться к нему сильно нагретым в пламени спиртовки

кончиком стеклянной палочки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, пользуясь методом электронного баланса.

### **Опыт 6. Возможность протекания ОВР**

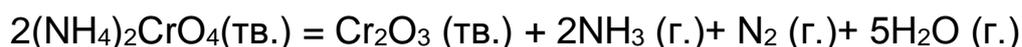
Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы определить возможность протекания ОВР между дихроматом калия и соляной кислотой.

В пробирку поместить несколько кристаллов дихромата калия, прилить 1-2 мл концентрированной соляной кислоты и нагреть в пламени спиртовки (**ТЯГА!**). Что наблюдается? Объясните причину протекания реакции. Написать уравнение реакции пользуясь электронно-ионным методом.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие из указанных ниже веществ:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  - могут проявлять окислительные свойства, какие - восстановительные свойства?

2. Рассчитайте  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  реакции



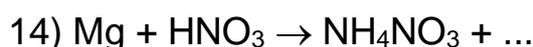
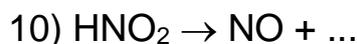
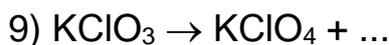
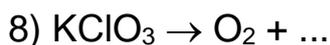
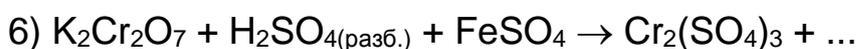
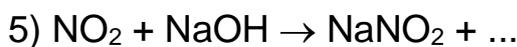
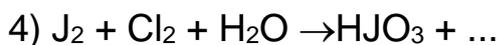
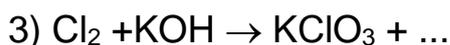
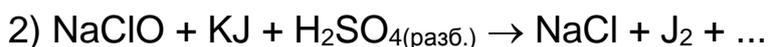
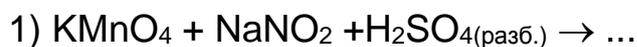
Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов протекания этого процесса? Является ли процесс обратимым? Какие элементы изменяют степень окисления и к какому типу ОВР относится данный процесс?

3. Вычислите потенциал системы: а)  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , если активности ионов  $\text{Fe}^{3+} = 0.1$  моль/л,  $\text{Fe}^{2+} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; б)  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  при 1)  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л и 2)  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, если  $[\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 1$ . Объясните зависимость потенциала системы  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  от  $pH$  среды.

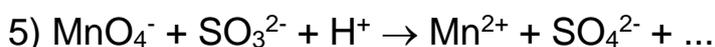
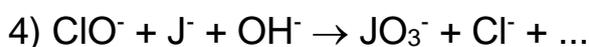
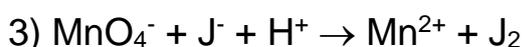
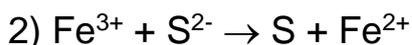
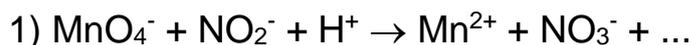
4. Вычислите электродвижущую силу, необходимую для разложения хлорида натрия при 1100 К, если  $\Delta G^\circ$  при 1100 К равно 311 кДж/моль.

5. Составьте уравнения реакций, происходящих при электролизе раствора иодида калия на угольных электродах.

6. Пользуясь методом электронно-ионного баланса, закончите составление следующих уравнений окислительно-восстановительных реакций и укажите их тип:



7. Закончите уравнения реакции между следующими ионами, пользуясь методом электронно-ионного баланса:



8. Железная пластинка погружена в раствор  $\text{CuSO}_4$ . После окончания реакции масса пластинки увеличилась на 2 грамма. Найти массу выделившейся из раствора меди.

9. Какую массу сероводорода можно окислить до свободной серы одним граммом йода?

## **Лабораторная работа № 6** **КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

### Основные положения

Комплексными соединениями называются определенные химические соединения, образованные сочетанием отдельных компонентов и представляющие собой сложные ионы или молекулы, способные к существованию как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии.

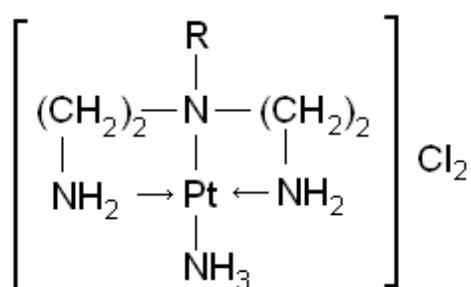
Комплексные соединения содержат катионный, анионный или нейтральный комплекс, состоящий из центрального атома или иона и связанных с ним молекул или ионов - лигандов. Центральный атом (комплексообразователь) - обычно акцептор, а лиганды - доноры электронов и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная, или координационная связь. Комплекс может быть электронейтральным (неэлектролит), иметь положительный заряд (комплексный катион) или отрицательный (комплексный анион).

В случае образования комплексного соединения с одноименными лигандами все связи в комплексе равноценны, если он находится в растворе или в газовой фазе, а в случае разнородных лигандов характер связи зависит от их свойств. Число атомов лигандов, координированных центральным атомом, - координационное число (к.ч.) - обычно превышает его степень окисления.

Лиганды, связанные с центральным атомом, образуют внутреннюю координационную сферу комплексного соединения. Анионы или катионы

(противоионы), входящие вместе с комплексом в состав комплексного соединения, образуют вторую (внешнюю) сферу.

В зависимости от числа донорных атомов лиганда, способных к координации, различают моно-, би- и полидентатные лиганды. Лиганды, координирующиеся через два и более донорных атомов к одному центральному атому, называются хелатными, а координирующиеся к разным центральным ионам - мостиковыми. Комплексы, в которых лиганды связывают два или более центральных ионов, называются би- или полиядерными. Полиядерные комплексы, имеющие химические связи между центральными атомами, называются кластерами. Комплексные соединения, содержащие циклические комплексы металлов с полидентатными лигандами, в которых центральный атом входит в один или несколько циклов, называются хелатами. Например:



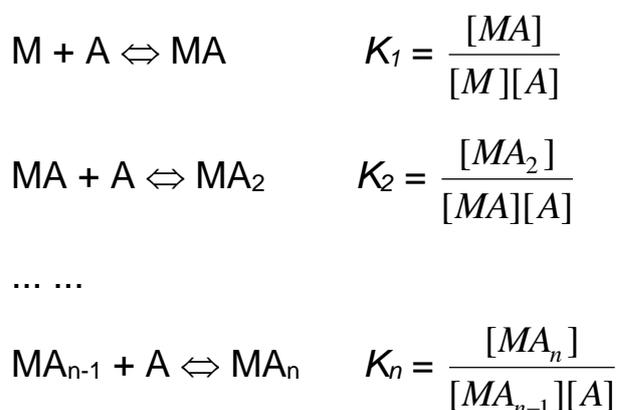
Природа химической связи в комплексных соединениях. В комплексных соединениях - хотя бы одна из связей - донорно-акцепторная, образуется в результате перекрывания заселенных электронами орбиталей лигандов с вакантными орбиталями центрального атома. Если лиганд, как, например,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{NR}_2^-$ ,  $\text{SR}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{NR}^{2-}$ , имеет дополнительные неподеленные пары электронов, а центральный атом - подходящие вакантные орбитали, то образуются простые дативные связи. Лиганды, у которых есть вакантные орбитали с центральными атомами, имеющими  $d$ -электроны (как, например, у  $\text{PR}_3$ ,  $\text{SR}_2$ ,  $\text{AsR}_3$ ), могут образовывать обратные дативные связи  $\pi$ -типа. Оба эффекта приводят к упрочению координационной связи, увеличивая ее кратность.

Природу химической связи в комплексных соединениях объясняют с помощью метода валентных связей, методов молекулярных орбиталей, электростатической теории и ее модификации - теории кристаллического поля.

### Комплексные соединения в водных растворах

При растворении кристаллического комплексного соединения в воде его кристаллическая решетка разрушается, а координационная сфера и внешнесферные ионы гидратируются водой. Этот процесс протекает по механизму диссоциации сильных электролитов.

Образование и диссоциация координационной сферы комплексных соединений происходит ступенчато:



Константы  $K_1$ ,  $K_2$ , ...,  $K_n$  называются ступенчатыми константами образования (устойчивости). Для обозначения полных констант образования используют символ  $\beta$ :



При этом  $\beta_n$  является произведением ступенчатых констант  $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ . Константы  $K_n$  и  $\beta_n$  - термодинамические характеристики

устойчивости комплекса в растворе. Величины, обратные  $K_n$  или  $\beta_n$ , называются константами диссоциации или нестойкости.

Устойчивость комплексных соединений определяется природой центрального атома и лиганда и стерическими факторами. В соответствии с теорией «жестких» и «мягких» кислот и оснований все центральные атомы могут быть условно разделены на два класса: жесткие кислоты Льюиса и мягкие кислоты Льюиса. Первые имеют малый атомный или ионный радиус и высшую положительную степень окисления, предпочтительно взаимодействующие с неполяризуемыми жесткими основаниями, такими как  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $NR_2^-$ . Кислоты второго класса имеют большой атомный или ионный радиус и низкую степень окисления, более эффективно взаимодействуют с легко поляризуемыми мягкими лигандами. К жестким кислотам Льюиса относятся центральные ионы элементов в высших степенях окисления, с электронной конфигурацией  $d^0$  или  $d^{10}$ . Мягкие кислоты Льюиса имеют электроны на  $d$ -орбиталях, способные к образованию  $\pi$ -связей в результате перекрывания с вакантными  $d$ -орбиталями мягких лигандов. С увеличением основных свойств лигандов устойчивость комплексов повышается.

Комплексы хелатообразующих реагентов по сравнению с комплексами их монодентантных аналогов обладают повышенной устойчивостью (так называемый хелатный эффект).

Присоединение объемного заместителя к донорному атому или вблизи него, например, замена атома водорода на алкильную группу, приводит под влиянием стерических факторов к уменьшению стабильности комплекса, напротив, введение алкильных групп в другие положения, вследствие увеличения основности лигандов, повышает стабильность комплексов.

На стабильность комплексов оказывает влияние и природа донорного атома лигандов. В случае «жестких» центральных атомов

уменьшение размера донорных атомов лиганда и повышение его электронной плотности приводит к увеличению стабильности комплексов. Например, стабильность комплексов падает в рядах  $F > Cl > Br > J$  или  $O > S > Se > Te$ . В случае «мягких» центральных ионов наблюдается обратная тенденция:  $F < Cl < Br < J$ .

### Экспериментальная часть

#### **Опыт 1. Образование и разрушение комплексных соединений**

а) В пробирку налить небольшое количество нитрата серебра и добавить двукратный объем хлорида натрия. Полученный осадок отцентрифугировать, фильтрат слить и к осадку добавить концентрированный раствор аммиака до полного его растворения. Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Запишите выражение для константы нестойкости образующегося комплексного иона и ее значение (справочник). Затем в пробирку с растворенным осадком добавить по каплям концентрированную азотную кислоту. Объяснить образование осадка и написать уравнение реакции.

б) В пробирку внести несколько кристаллов соли  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  и осторожно нагреть. Каким процессом обусловлено изменение цвета? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Охладить пробирку и добавить несколько капель воды. Что образуется?

в) К раствору соли  $Ni^{2+}$  добавляют в избытке водный раствор аммиака. Какой комплекс образуется? Добавить к полученному раствору раствор  $Na_2S$ . Что происходит? Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

### **Опыт 2. Образование соединений с комплексным анионом**

К растворам солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  приливают раствор  $\text{NaOH}$  до растворения вначале выпавшего осадка. Для растворения  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  требуется концентрированный раствор щелочи. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах и выражения для констант нестойкости образующихся комплексных ионов и их значения (справочник). Назовите полученные комплексные соединения.

### **Опыт 3. Образование соединений с комплексным катионом**

К растворам солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  приливают водный раствор аммиака. Осаждающиеся гидроксиды растворяют в избытке раствора аммиака. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах и выражения для констант нестойкости образующихся комплексных ионов и их значения (справочник). Назовите полученные комплексные соединения.

### **Опыт 4. Характер диссоциации двойных и комплексных солей**

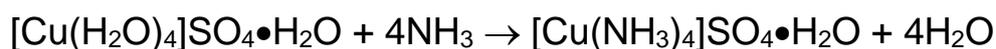
В три пробирки налить небольшое количество раствора железоаммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , в две других - раствор  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Затем в первую пробирку прибавить раствор роданида аммония, во вторую - раствор хлорида бария, в третью - раствор  $\text{NaOH}$ , после чего содержимое пробирки нагреть до появления запаха аммиака, в четвертую - раствор  $\text{NaOH}$ , в пятую - раствор роданида аммония. Сопоставить процессы в первой, второй и третьей пробирках с процессами в четвертой и пятой пробирках. Напишите уравнения реакций. На какие ионы диссоциирует в водном растворе двойная и комплексная соль. Напишите уравнения диссоциации.

## Опыт 5. Влияние концентрации растворов на комплексообразование

В пробирку налить 1-2 мл концентрированного раствора роданида аммония и прилить равный объем концентрированного раствора хлорида кобальта. Что наблюдается? Раствор разделить на две части. К первой добавить равный объем амилового спирта и хорошо взболтать. Ко второй при взбалтывании прилить по каплям дистиллированную воду до изменения окраски. Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнения реакций.

## Опыт 6. Получение сульфата тетрааминмеди (II)

Исходными реагентами являются кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 25%-ный раствор аммиака. Синтез проводят по схеме:



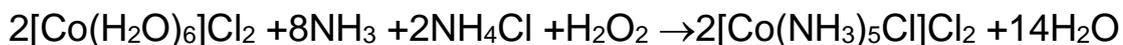
Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество соли меди находят по уравнению реакции.

В химический стакан емкостью 100 мл вносят навеску соли меди и 25%-ный водный раствор аммиака из расчета 10 мл на 5 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Стеклопалочкой перемешивают содержимое стакана до полного растворения соли. При необходимости раствор можно нагреть. Затем к полученному раствору при перемешивании добавляют 10 мл этилового спирта.

Стакан переносят в кристаллизатор со льдом или снегом и охлаждают 20-30 минут. Выделившуюся комплексную соль фильтруют через воронку Бюхнера. Осадок переносят на фильтровальную бумагу, сушат в сушильном шкафу при 40-50°C и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в %). Полученное вещество сдают преподавателю.

### Опыт 7. Получение хлорида пентааминхлорокобальта (III)

Исходными реагентами являются кристаллогидрат  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25%-ный водный раствор аммиака, хлорид аммония и 30%-ный пероксид водорода в качестве окислителя. Синтез проводят по схеме:



Количество синтезируемого продукта указывает преподаватель. Необходимое для синтеза количество соли кобальта находят по уравнению реакции.

В коническую колбу емкостью 100 мл вносят навеску соли кобальта, хлорид аммония из расчета 10 г на 5 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 10 мл воды. Смесь перемешивают стеклянной палочкой до возможно более полного растворения солей. Затем в колбу приливают 25%-ный раствор аммиака из расчета 30 мл на 5 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и смесь перемешивают. Добавляют 30%-ный пероксид водорода (3 мл на 5 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Полученный раствор оставляют на 20 минут при комнатной температуре для завершения процесса окисления. Раствор становится винно-красным.

Для выделения кристаллов продукта к раствору осторожно по стеклянной палочке (**ТЯГА!**) приливают 8 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают до кипения и медленно кипятят, пока не прекратится выделение кристаллов. Их отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом, приливают 5 мл холодной воды и 5 мл этилового спирта. Осадок переносят на фильтровальную бумагу, сушат в сушильном шкафу при 55-60°C и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в %). Полученное вещество сдают преподавателю.

### Контрольные вопросы

1. Дайте различные определения понятию «комплексные соединения».

2. Дайте характеристику структурных частей комплексного соединения, природы действующих в нем связей - валентностей.
3. Факторы, влияющие на величину координационного числа комплексообразователя и координационную емкость лиганда.
4. Принцип построения номенклатуры комплексных соединений по Вернеру и современной.
5. Хелаты и внутрикомплексные соединения, различия между ними и их значение.
6. Может ли комплексообразователь обладать нулевой или отрицательной степенью окисления?
7. Синильная кислота очень слабая, а соль  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  практически не гидролизует. Чем это можно объяснить?
8. Комбинируя  $\text{Cr}(\text{III})$ , три иона  $\text{Cl}^-$  и шесть молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , постройте формулы трех комплексных соединений, назовите их и напишите выражение для констант нестойкости комплексных ионов.
9. Какое основание более сильное: гидроксид меди (II) или гидроксид гексааминмеди (II) и почему?
10. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,1М растворе  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ , если  $K_{\text{нест.}}$  комплекса равна  $6,8 \cdot 10^{-8}$  и в растворе в избытке содержится 1 моль/л аммиака.
11. Почему углерод не образует комплексных соединений, подобных тем, которые характерны для кремния и германия?
12. Изобразите электронное строение гексацианоферрат (III) - иона методами валентных связей, МО и с точки зрения теории кристаллического поля.