

Госкомитет Российской Федерации по высшему образованию
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей и неорганической химии

19

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ВОДОЙ И ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ
КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ

Методические указания к лабораторным работам по курсу общей и
неорганической химии

НИЖНИЙ НОВГОРОД
1996

Составители: Л.Н.Четырбок, Ю.В.Батталова, Т.В.Сазонтьева,
С.В.Краснодубская

УДК 54 (07)

Взаимодействие металлов с водой и водными растворами кислот и щелочей:
Метод. указания по курсу общей и неорганической химии/ НГТУ; Сост.:
Л.Н.Четырбок, Ю.В.Батталова, Т.В.Сазонтьева, С.В.Краснодубская.
Н.Новгород, 1996. 19 с.

Методические указания "Взаимодействие металлов с водой и водными растворами кислот и щелочей" включает краткое теоретическое введение, описание проведения лабораторных работ, примеры расчета термодинамических параметров реакций, справочные материалы по данной теме.

Научный редактор Г.Ф.Володин

Редактор И.И.Морозова

Подп. к печ. 26.09.96. Формат 60x84¹/16. Бумага газетная. Печать офсетн.
Печ.л. I, 25 Уч.-изд.л. I, 2 . Тираж 1000 экз. Заказ 327.
Бесплатно.

Типография НГТУ.

603600, Н.Новгород, ул.Минина, 24.

© Нижегородский государственный
технический университет, 1996

Принципиальная возможность растворения металлов в воде, водных растворах кислот и щелочей определяется термодинамикой процессов. Термодинамическим критерием самопроизвольного протекания реакции при $P, T = \text{const}$ является убыль энергии Гиббса, $\Delta G_{xp} < 0$. Поскольку рассматриваемые реакции являются окислительно-восстановительными, то, учитывая зависимость

$$\Delta G_{xp} = -nF \cdot E_{xp} = nF(E_{\text{ок-лв}} - E_{\text{в-лв}}),$$

можно в качестве критерия направления процесса использовать неравенство

$$E_{\text{ок-лв}} > E_{\text{в-лв}},$$

где n - число молей электронов, участвующих в реакции; F - число Фарадея, 96500 Кл/моль; E - ЭДС, В; $E_{\text{ок-лв}}$ и $E_{\text{в-лв}}$ - окислительно-восстановительные потенциалы.

Восстановителем в этих реакциях всегда является металл, а окислителем может быть вода или кислота. Следовательно, критерием самопроизвольного протекания данных реакций является неравенство

$$E_{\text{ок-лв}} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}},$$

где Me^{n+} - ион металла в растворе, Me - металл.

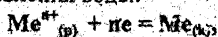
В соответствии с уравнением Нернста для металлических электродов $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^0 + RT/nF \ln a_{\text{Me}^{n+}}$ уменьшение активности потенциалопределяющих ионов $a_{\text{Me}^{n+}}$ приводит к уменьшению потенциала электрода. Поэтому в условиях образования металлом устойчивых комплексных соединений равновесный потенциал металлического электрода смещается в отрицательную сторону, и увеличивается восстановительная активность металла. Чем устойчивее образующийся комплекс, тем больше восстановительные свойства металла.

В ряде случаев термодинамически возможный процесс может быть заторможен, и реальность его осуществления определяет кинетика. Одной из причин торможения процесса растворения металлов может быть образование на их поверхности защитных оксидных или солевых пленок, затрудняющих непосредственный контакт металла с окислителем. Торможение или полное прекращение химического процесса за счет продуктов взаимодействия называется пассивированием.

Если окислителем является вода или ионы водорода, то тормозящим фактором может быть также высокое перенапряжение выделения водорода.

Взаимодействие металлов с водой

Термодинамическая возможность взаимодействия металлов с водой определяется соотношением электродных потенциалов металла и восстановления воды:



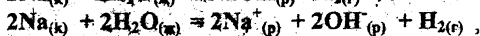
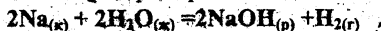
$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$$

$$E_{\text{H}_2/\text{OH}^-} = -0,41 \text{ В (pH}=7)$$

Следовательно, металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем $-0,41$ В, могут реагировать с водой с выделением водорода.

При взаимодействии металлов с водой может быть два случая:

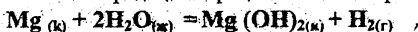
1) образующийся гидроксид металла хорошо растворим в воде, и реакция протекает беспрепятственно, например:



$$\Delta G^{\circ}_{298}, \text{ кДж/моль} \quad 0,00 \quad -237,40 \quad -262,13 \quad -157,4 \quad 0,00$$

$$\Delta G^{\circ}_{298\text{р}} = -2157,4 - 2 \cdot 262,13 - (-2 \cdot 237,4) = -364,26 \text{ кДж};$$

2) образующийся гидроксид металла труднорастворим в воде, и термодинамически возможная реакция практически не протекает, например:



$$\Delta G^{\circ}_{298}, \text{ кДж/моль} \quad 0,00 \quad -237,4 \quad -833,7 \quad 0,00$$

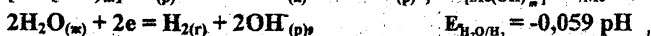
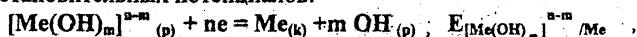
$$\Delta G^{\circ}_{298\text{р}} = -833,7 - (-2 \cdot 237,4) = -358,9 \text{ кДж};$$

$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$$

Многие термодинамически активные металлы не реагируют с водой вследствие пассивирования образующимися на их поверхности прочными нерастворимыми оксидными пленками (Al, Zn и другие).

Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей

С водными растворами щелочей могут взаимодействовать металлы с достаточно отрицательными электродными потенциалами, амфотерные гидроксиды которых образуют растворимые гидроксокомплексы. Образование гидроксокомплексов смещает равновесный электродный потенциал металла в отрицательную сторону. Окислителем являются молекулы воды. Термодинамическая возможность растворения металлов в водных растворах щелочей определяется соотношением следующих окислительно-восстановительных потенциалов:



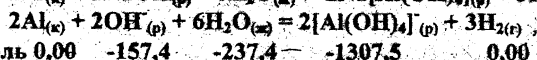
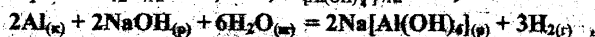
$$E_{\text{H}_2/\text{OH}^-} = -0,82 \text{ В при рН}=14$$

Растворение металла в водном растворе щелочи ($C_{\text{OH}^-} = 1$ моль/л) может происходить при условии $E_{[\text{Me}(\text{OH})_m]^{n-m}/\text{Me}} < -0,82$ В и сопровождается выделением водорода. Реакция протекает тем легче, чем устойчивее образующийся гидроксокомплекс (например, с цинком и алюминием). Железо, кобальт, марганец вследствие неустойчивости $[\text{Э}(\text{OH})_m]^{n-m}$ взаимодействуют с растворами щелочей лишь в мелкораздробленном состоянии и при длительном нагревании.

Термодинамически активный магний не растворяется в щелочных растворах, так как для него не характерно образование гидроксокомплексов, а

устойчивость малорастворимого основного гидроксида магния $Mg(OH)_2$ в щелочных растворах увеличивается.

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие с раствором $NaOH$ алюминия, для которого $E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,66$ В, $E_{[Al(OH)_4]^-/Al}^0 = -2,35$ В:



$$\Delta G^{\circ}_{298} \text{ кДж/моль } 0,00 \quad -157,4 \quad -237,4 \quad -1307,5 \quad 0,00$$

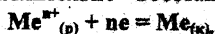
$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{xp}} = -21307,5 + 2157,4 + 6237,4 = -875,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ xp}} = -nFE^{\circ} = -6 \cdot 96500 \cdot (-0,82 + 2,35) \cdot 10^{-3} = -885,87 \text{ кДж}$$

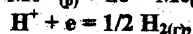
Взаимодействие металлов с соляной кислотой

Соляная кислота относится к числу наиболее сильных. Концентрированная кислота (массовая доля хлороводорода $\approx 37\%$) имеет плотность $1,19$ г/см³.

Растворение металлов в соляной кислоте, окислительные свойства которой обусловлены ионами H^+ , определяется соотношением следующих окислительно-восстановительных потенциалов:



$$E_{Me^{n+}/Me}$$

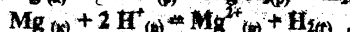


$$E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$$

$$(E_{H^+/H_2} = 0,0 \text{ В при pH} = 0)$$

Таким образом, в соляной кислоте при $C_{H^+} = 1$ моль/л должны растворяться металлы, имеющие электродный потенциал $E_{Me^{n+}/Me}$ меньше нуля.

Например: $Mg_{(к)} + 2HCl_{(р)} = MgCl_{2(р)} + H_{2(г)}$



$$\Delta G^{\circ}_{298} \text{ кДж/моль } 0,0 \quad 0,0 \quad -455,1 \quad 0,0$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{xp}} = -455,1 \text{ кДж}$$

Чем отрицательнее значение $E_{Me^{n+}/Me}$, тем глубже протекает процесс.

В ряде случаев термодинамически разрешенный процесс взаимодействия металла с соляной кислотой тормозится вследствие образования на его поверхности защитных солевых пленок. Например, свинец в разбавленной соляной кислоте практически не растворяется, так как на его поверхности образуется труднорастворимый хлорид свинца (II) ($IP_{PbCl_2} = 2 \cdot 10^{-5}$).

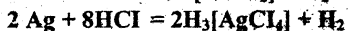
Не менее важной причиной торможения процесса растворения некоторых металлов в соляной кислоте является высокое перенапряжение выделения водорода. Например, реакция растворения чистого цинка в соляной кислоте не будет происходить с заметной скоростью вследствие значительного перенапряжения выделения водорода на цинке ($\eta_{H_2} = -1,24$ В).

Технический же цинк, содержащий примеси металлов с более низким перенапряжением водорода (медь, железо) растворяется в соляной кислоте достаточно быстро.

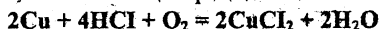
С концентрированными растворами соляной кислоты с образованием комплексных соединений могут реагировать и некоторые металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода. Образование прочных хлоридных

комплексов уменьшает электродный потенциал металла и увеличивает его восстановительную активность. Так, медь и серебро растворяются в сильно концентрированных растворах соляной кислоты (медь при концентрациях выше 5,2 М, серебро - выше 9,2 М).

Процессы растворения меди и серебра могут быть выражены следующими уравнениями



В присутствии окислителей, например кислорода, медь может растворяться в соляной кислоте любой концентрации:



Взаимодействие металлов с серной кислотой

Разбавленная серная кислота, окислителем в которой является ион водорода, действует на металлы подобно соляной кислоте. Так, при $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л в серной кислоте могут растворяться только металлы, для которых $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} < 0,0$ В. (Например, $\text{Mg}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} = \text{MgSO}_{4(\text{р})} + \text{H}_{2(\text{г})}$, $\text{Mg}_{(\text{к})} + 2\text{H}^+_{(\text{р})} = \text{Mg}^+_{(\text{р})} + \text{H}_{2(\text{г})}$).

По мере увеличения концентрации H_2SO_4 роль иона водорода как окислителя уменьшается, и значительно возрастает окислительное действие недиссоциированных молекул кислоты. При концентрации кислоты более 70% окисление металлов происходит практически молекулами H_2SO_4 . Формально можно считать, что окислителем в этих случаях является сера со степенью окисления +6. Концентрированная серная кислота может окислять металлы, стоящие в ряду напряжений металлов и до водорода, и после него. Продуктами восстановления концентрированной серной кислоты могут быть $\text{SO}_{2(\text{г})}$, $\text{S}_{(\text{к})}$ и $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$. Относительное содержание того или иного продукта зависит от восстановительной активности металла и от условий протекания реакции, в частности от температуры.

Так, для металлов с сильными восстановительными свойствами (Mg, Zn, Fe и др.) отрицательные и близкие значения $\Delta G^{\circ}_{298, \text{кР}}$ указывают на возможность одновременного протекания трех параллельных реакций.

Рассмотрим взаимодействие магния с концентрированной H_2SO_4 :



$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{кДж/моль}} \quad 0,00 \quad -690,7 \quad -1158,7 \quad -300,41 \quad -237,4$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{кР}} = -552,51 \text{ кДж/моль Mg}$$



$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{кДж/моль}} \quad 0,00 \quad -690,7 \quad -1158,7 \quad 0,0 \quad -237,4$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{кР}} = -1662,9 \text{ кДж, или } \Delta G^{\circ}_{298, \text{кР}} = -554,3 \text{ кДж/моль Mg}$$



$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{кДж/моль}} \quad 0,0 \quad -690,7 \quad -1158,7 \quad -33,0 \quad -237,4$$

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{кР}} = -2163,9 \text{ кДж, или } \Delta G^{\circ}_{298, \text{кР}} = -540,98 \text{ кДж/моль Mg}$$

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с такими малоактивными металлами как медь, серебро, ртуть, основным продуктом восстановления серной кислоты является SO_2 , так как две другие реакции, хотя и являются термодинамически разрешенными, протекают с очень малой скоростью:



Концентрированная серная кислота обладает способностью при обычной температуре пассивировать некоторые металлы (железо, алюминий, хром), образуя на их поверхности защитные оксидные пленки.

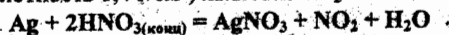
Взаимодействие металлов с азотной кислотой

Азотная кислота - сильная одноосновная кислота. Соли азотной кислоты практически все хорошо растворимы в воде.

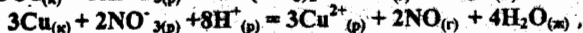
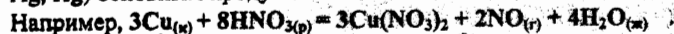
Азотная кислота, являясь сильным окислителем, растворяет почти все металлы, кроме золота и платины. Окислительное действие азотной кислоты осуществляется анионом NO_3^- (фактически азотом со степенью окисления +5), поэтому при взаимодействии её с металлами водород не выделяется. Разнообразные продукты восстановления HNO_3 содержат азот в различных степенях окисления: +4 +2 +1 0 -3 -3

$\text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{NH}_3 (\text{NH}_4\text{NO}_3)$ (см. таблицу окислительно-восстановительных потенциалов). Образование тех или иных продуктов зависит от концентрации HNO_3 и активности металла.

Основным продуктом восстановления концентрированной HNO_3 (обычно 65% HNO_3 , плотность 1,4 г/см³) является NO_2 :

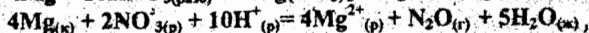
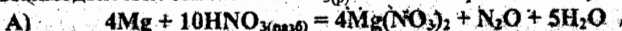


При взаимодействии разбавленной азотной кислоты (плотность 1,2 г/см³ и ниже) с металлами, стоящими в электрохимическом ряду после водорода (Cu, Ag, Hg) основным продуктом ее восстановления является NO:

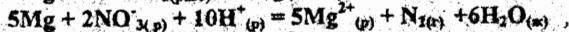
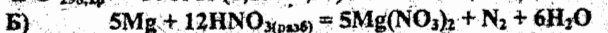


$$\Delta G^\circ_{298,р} = -nFE^\circ = -6 \cdot 96500(0,96 - 0,34) \cdot 10^{-3} = -358,98 \text{ кДж}$$

С увеличением активности металла возрастает содержание продуктов во все более низкими степенями окисления азота. Для металлов, стоящих в электрохимическом ряду до водорода (Sn, Mg, Zn и др.) основными продуктами восстановления азотной кислоты являются N_2O и N_2 . Например, взаимодействие магния с $\text{HNO}_{3(р)}$ можно выразить следующими уравнениями:

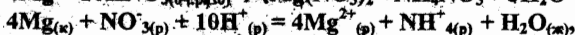


$$\Delta G^\circ_{298,р} = -8 \cdot 96500(1,12 + 2,37) \cdot 10^{-3} = -2694,28 \text{ кДж}$$



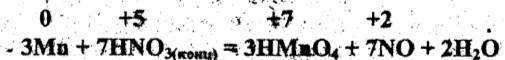
$$\Delta G^\circ_{298,р} = -10 \cdot 96500(1,12 + 2,37) \cdot 10^{-3} = -3483,65 \text{ кДж}$$

Очень разбавленная HNO_3 ($\approx 0,1 \text{ M}$) при взаимодействии с активными металлами может быть восстановлена до NH_3 , который с избытком HNO_3 образует нитрат аммония:



$$\Delta G_{298, \text{р}} = -896500(0,87 + 2,37)10^{-3} = -2501,28 \text{ кДж}$$

На некоторые металлы, такие как олово, марганец, рений, концентрированная азотная кислота действует несколько необычно. В этом случае образуются не соли металлов, а кислоты с высшей положительной степенью окисления металла, и азотная кислота восстанавливается до NO .

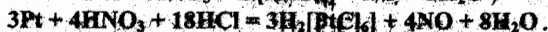


Концентрированная азотная кислота при обычных условиях пассивирует многие металлы: железо, хром, алюминий, металлы подгруппы титана - на их поверхности образуется тонкий, но плотный слой нерастворимого оксида, защищающий металл от дальнейшего окисления.

Взаимодействие металлов с "царской водкой"

Смесь одного объема концентрированной HNO_3 (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$) и трех объемов концентрированной HCl (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$) называют "царской водкой". Она растворяет платину и золото, которые не взаимодействуют ни с одной из рассмотренных выше кислот, и другие неактивные металлы. Растворение сопровождается образованием прочных растворимых хлоридных комплексов. Азотная кислота играет роль окислителя, а соляная кислота является комплексообразующей средой.

Растворение золота и платины в "царской водке" можно представить следующими уравнениями:



ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

А. Общее задание к опытам с концентрированной серной кислотой

Выполнить реакции обнаружения возможных продуктов восстановления концентрированной серной кислоты металлом следующим образом:

1. Обнаружение SO_2 : SO_2 - кислотный оксид, с парами воды он дает слабую сернистую кислоту $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$. Как только после закипания раствора H_2SO_4 конц. с металлом начинает выделяться газ, к отверстию пробирки

поднесите фильтровальную бумагу, смоченную лакмусом. Как изменяется цвет лакмусового пятна? Почему?

2. При дальнейшем нагревании в пробирке появляется мутно-желтоватый коллоидный раствор свободной серы, которая обнаруживается визуально.

3. Последующее нагревание приводит к образованию сероводорода. Для его обнаружения к отверстию пробирки поднесите фильтровальную бумагу, смоченную нитратом свинца (II) $Pb(NO_3)_2$. Появляющееся на бумаге черное пятно - осадок сульфида свинца ($IP_{PbS} = 2,5 \cdot 10^{-27}$). Объясните причину его появления, составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции его образования.

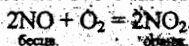
Для всех окислительно-восстановительных процессов запишите уравнения реакций, используя метод электронного баланса, рассчитайте для них ΔG°_{298} и определите наиболее вероятный продукт восстановления концентрированной серной кислоты металлом, с которым вы работаете.

Б. Общее задание к опытам с азотной кислотой

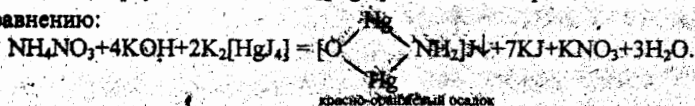
Продукты восстановления азотной кислоты металлом обнаруживаются следующим образом:

1. Диоксид азота NO_2 (бурый газ) образуется на границе металл-раствор и, выделяясь, заполняет всю пробирку ярко-оранжевыми парами.

2. Выделяющийся оксид NO бесцветен, но он легко окисляется до NO_2 , поэтому у отверстия пробирки сразу появляются клубы бурого газа NO_2 , образующегося при контакте NO с кислородом воздуха:



3. Образующийся ион аммония NH_4^+ обнаруживается с помощью реактива Несслера, представляющего собой щелочной раствор комплексного соединения ртути состава $K_2[HgJ_4]$. Реакция протекает по следующему уравнению:



Для всех приведенных процессов составьте уравнения, используя ионно-электронный метод, подтвердите термодинамическую возможность их протекания на основании расчета ΔG°_{298} для каждого процесса. Как окислительная способность азотной кислоты зависит от ее концентрации?

Плотность: H_2SO_4 конц. $1,84 \text{ г/см}^3$, HNO_3 конц. $1,4 \text{ г/см}^3$.

1. МАГНИЙ

Опыт 1. Взаимодействие магния с водой. В пробирку поместите магний и прилейте 2-3 мл дистиллированной воды. Отметив отсутствие реакции при комнатной температуре, осторожно нагрейте пробирку. Какой газ выделяется? В охлажденный раствор добавьте 2-3 капли фенолфталеина. Как изменяется окраска раствора? Почему? Составьте уравнение реакции, рассчитайте ΔG°_{xp} и E°_{xp} .

Опыт 2. Взаимодействие магния с соляной кислотой. В пробирку поместите магний и прилейте 2-3 мл 2М HCl. Отметьте наблюдения. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции и рассчитайте ΔG°_{xp} и E°_{xp} .

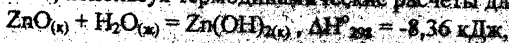
Опыт 3. Взаимодействие магния с серной кислотой. В две пробирки положите по одной стружке магния и налейте в одну пробирку 2-3 мл 1М H₂SO₄, а в другую - такой же объем H₂SO₄ концентрированной. Отметьте наблюдения. Выполните задание А (стр.8).

Опыт 4. Взаимодействие магния с азотной кислотой. В три пробирки поместите магниевые стружки и прилейте по 2-3 мл: в одну пробирку HNO₃ концентрированную, во вторую - азотную кислоту умеренной концентрации (пл. 1,2 г/см³), а в третью - 0,1 М HNO₃. Какой продукт восстановления азотной кислоты получается в каждом случае? Выполните задание Б (стр.9).

II. ЦИНК

Опыт 1. Взаимодействие цинка с водным раствором щелочи. Поместите в пробирку немного порошкообразного цинка и прилейте ~ 2 мл дистиллированной воды. Отметив отсутствие реакции при комнатной температуре, осторожно нагрейте пробирку. Почему нагревание не вызывает реакции?

Объясните, используя термодинамические расчеты для процесса



Затем в пробирку добавьте 5-6 мл 20%-го раствора KOH. Отметьте наблюдения. Часть охлажденного раствора отлейте в чистую сухую пробирку и добавьте 2-3 капли насыщенного раствора сульфида натрия (под тягой!). Объясните образование белого осадка сульфида цинка (IP $ZnS = 1,6 \cdot 10^{-24}$). Рассчитайте ΔG°_{298} реакции разрушения тетрагидроксоцинкат-иона ($[\text{Zn(OH)}_4]^{2-} = 3,6 \cdot 10^{-16}$). Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения всех проведенных реакций и объясните термодинамическую возможность их протекания по расчету ΔG°_{298} для них.

Опыт 2. Взаимодействие цинка с соляной кислотой. В пробирку поместите гранулу цинка и прилейте 2-3 мл 2М HCl. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции и подтвердите возможность ее

осуществления расчётом (ΔG°_{298})_{кр.} и E° _{кр.} С помощью реактива Na_2S докажите появление ионов Zn^{2+} в растворе.

Опыт 3. Взаимодействие цинка с серной кислотой. В две пробирки положите по одной грануле цинка и налейте в одну пробирку 2-3 мл 1 М H_2SO_4 , а в другую - такой же объем H_2SO_4 концентрированной. Отметьте наблюдения. Для концентрированной кислоты выполните задание А (стр.8).

Опыт 4. Взаимодействие цинка с азотной кислотой. В две пробирки поместите гранулированный цинк, а в третью - цинковую пыль и прилейте по 2-3 мл: в одну пробирку - концентрированной HNO_3 , во вторую - азотную кислоту умеренной концентрации, а в третью - 0,1 М HNO_3 . Отметьте наблюдения, выполните задание Б (стр.9).

III. КАДМИЙ

Опыт 1. Взаимодействие кадмия с разбавленными кислотами. В три пробирки положите по 2-3 стружки металлического кадмия и прилейте по 2-3 мл.: в первую пробирку - HCl концентрации 1:1, во вторую - 1 М H_2SO_4 , а в третью - 2 М HNO_3 . С какой кислотой идет процесс при комнатной температуре?

Пробирки с серной и соляной кислотами нагрейте до кипения растворов. Отметьте наблюдения. Как влияет повышение температуры на скорость растворения кадмия в этих кислотах.

Охлажденные растворы перелейте в две пробирки и в каждую добавьте по две-три капли насыщенного раствора сульфида натрия (под тягой!). Объясните причину образования желтого осадка сульфида кадмия ($\text{IP}_{\text{CdS}} = 1,2 \cdot 10^{-28}$).

Для всех реакций составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения и по расчету ΔG°_{298} и E° для них объясните термодинамическую возможность их осуществления.

Опыт 2. Взаимодействие кадмия с концентрированными кислотами. В две пробирки поместите немного металлического кадмия и добавьте по 2-3 мл в одну концентрированной H_2SO_4 , а другую - концентрированной HNO_3 . Отметьте наблюдения. Пробирку с серной кислотой нагрейте. Выполните задания А и Б (стр.8,9).

IV. А ЛЮМИНИЙ

Опыт 1. Взаимодействие алюминия с водным раствором щелочи. В пробирку с алюминиевой стружкой прилейте 2 мл дистиллированной воды. Почему реакция не идет? Добавьте к содержимому пробирки 5-6 мл 40%-ного NaOH . Какой газ выделяется?

Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции учитывая, что окисленный алюминий входит в состав гидроксокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Объясните термодинамическую возможность растворения

алюминия в растворе щелочи по расчету (ΔG°_{298})_{хр}. Может ли алюминий растворяться в чистой воде? Ответ обоснуйте.

Опыт 2. Взаимодействие алюминия с соляной кислотой. В пробирку поместите стружку алюминия и прилейте 2-3 мл HCl концентрации 1:1. Почему реакция выделения газа идет не сразу? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций первичного и вторичного процессов, рассчитайте для них ΔG°_{298} , а для процесса растворения алюминия в соляной кислоте - $E^{\circ}_{хр}$. Объясните все наблюдения.

Опыт 3. Взаимодействие алюминия с серной кислотой. В две пробирки положите алюминиевую стружку и прилейте по 2-3 мл в одну 1 М H₂SO₄, а в другую - H₂SO₄ концентрированную. Что наблюдаете?

Подогрейте пробирку с 1 М H₂SO₄ и отметьте влияние температуры на скорость растворения в ней алюминия.

Процесс растворения алюминия в концентрированной H₂SO₄ начинается при комнатной температуре. Докажите, что выделяющийся газ - SO₂, и далее поступайте, как написано в задании А (стр.8).

Опыт 4. Взаимодействие алюминия с азотной кислотой. В три пробирки поместите алюминиевую стружку и прилейте по 2-3 мл.: в первую пробирку - концентрированной HNO₃, во вторую - 2М HNO₃, а в третью - 0,1М HNO₃. С кислотой какой концентрации процесс не идет и почему? Для протекающих процессов выполните соответствующие пункты задания Б (стр.9).

Опыт 5. Пассивация алюминия концентрированной азотной кислотой. Поместите в пробирку алюминиевую стружку, прилейте 2-3 мл концентрированной HNO₃ и выдержите в ней 3-5 минут. Осторожно слейте кислоту и, не встряхивая металл, тщательно промойте его 2-3 раза дистиллированной водой. Слив воду, добавьте в пробирку 3-4 мл HCl концентрации 1:1. Сравните наблюдения с опытом 2. Чем объясняется резкое снижение скорости процесса?

Вылейте соляную кислоту и осторожно снова промойте металл дистиллированной водой. Слив воду, добавьте к алюминию HNO₃ концентрированную (2-3 мл), осторожно нагрейте на небольшом пламени горелки. Как повлияло нагревание на растворение алюминия в концентрированной азотной кислоте? Какой газ выделяется?

Составьте уравнения проведенных реакций, для окислительно-восстановительных процессов подберите коэффициенты методом электронного баланса, докажите термодинамическую возможность их протекания по расчету ΔG°_{298} для них.

У. СВИНЕЦ

Опыт 1. Взаимодействие свинца с разбавленными кислотами. В три пробирки положите по одной грануле свинца и прилейте по 2-3 мл: в одну 2 М

HCl, в другую - 1 М H₂SO₄, а в третью 2 М HNO₃. Отметьте наблюдения. Нагрейте пробирки на небольшом пламени горелки. С какими кислотами процесс не идет и почему? Охладив растворы, слейте их в другие пробирки и добавьте по 2-3 капли насыщенного раствора иодида калия (реактив на ион Pb²⁺). В какой пробирке выпад желтый осадок иодида свинца (II) PbI₂? Объясните причину его образования ($\text{IP}_{\text{PbI}_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$).

• Составьте уравнения всех прошедших реакций, для окислительно-восстановительных - подберите коэффициенты ионно-электронным методом и по расчету ΔG°_{298} для них объясните термодинамическую возможность их протекания. Какие факторы повлияли на прекращение реакции в соляной и серной кислотах?

Опыт 2. Взаимодействие свинца с концентрированными кислотами. В две пробирки положите по одной грануле свинца и прилейте по 2-3 мл концентрированных кислот: в одну - H₂SO₄, в другую - HNO₃. Отметьте наблюдения. Осторожно нагрейте пробирки. Какие изменения происходят? Составьте уравнения проведенных реакций (при растворении свинца в концентрированной серной кислоте образуется кислая соль Pb(HSO₄)₂). Объясните термодинамическую возможность протекания реакций расчетом ΔG°_{298} для них.

VI. О Л О В О

Опыт 1. Взаимодействие олова с концентрированным раствором щелочи. Поместите в пробирку гранулу олова и прилейте 2-3 мл 40%-ного NaOH. Отметьте отсутствие реакции при комнатной температуре; слегка нагрейте пробирку. Как повлияло нагревание на скорость процесса? Какой газ выделяется? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Рассчитайте (ΔG°_{298})_р и объясните, почему растворение происходит в концентрированной щелочи и при нагревании.

Опыт 2. Взаимодействие олова с соляной кислотой. Поместите в пробирку гранулу олова и прилейте 2-3 мл HCl концентрации 1:1. Осторожно нагрейте содержимое и отметьте наблюдения. Охлажденный раствор отлейте в другую пробирку и добавьте 2-3 капли насыщенного раствора сульфида натрия. Объясните образование черного осадка сульфида олова ($\text{IP}_{\text{SnS}} = 1 \cdot 10^{-28}$). Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций, объясните термодинамическую возможность их протекания по расчету ΔG°_{298} для них и E° для окислительно-восстановительной реакции.

Опыт 3. Взаимодействие олова с серной кислотой. В две пробирки положите по грануле олова и добавьте по 2-3 мл: в одну - 1 М H₂SO₄, а в другую - H₂SO₄ концентрированной, отметьте наблюдения. Осторожно подогрейте обе пробирки. Какие изменения происходят? Выполните задание А (стр.8). (При растворении в концентрированной H₂SO₄ олово окисляется до Sn⁴⁺, образуя сульфат олова (IV) Sn(SO₄)₂).

Опыт 4. Взаимодействие олова с азотной кислотой. В три пробирки положите по грануле олова и добавьте по 2-3 мл: в первую пробирку - концентрированной HNO_3 , во вторую - HNO_3 умеренной концентрации, а в третью - 0,1 М HNO_3 . Отметьте наблюдения. Выполните задание Б (стр.9). (При растворении в концентрированной HNO_3 олово окисляется до метаоловянной кислоты, которая выделяется в виде белого осадка). После опытов с разбавленной HNO_3 растворы перелите в другие пробирки и проверьте наличие иона Sn^{2+} с помощью насыщенного сульфида натрия (см. оп. 2).

VII. ХРОМ

Опыт 1. Взаимодействие хрома с соляной кислотой. Кусочек хрома поместите в пробирку и добавьте 2-3 мл 2 М HCl . Слегка подогрейте. Как повлияла температура на скорость процесса? Отметьте наблюдения. Образующиеся в процессе ионы Cr^{2+} моментально окисляются до ионов Cr^{3+} , которые в гидратированном состоянии имеют зелено-голубую окраску.

Составьте уравнения протекающих реакций; объясните, почему в первую очередь в раствор переходят ионы Cr^{2+} и почему они неустойчивы в данной системе. Ответ дайте на основании расчетов (ΔG_{298}^0)_{кр} и E^0 _{кр}.

Опыт 2. Взаимодействие хрома с серной кислотой. В две пробирки внесите по кусочку металлического хрома и добавьте по 2-3 мл: в первую - 1 М H_2SO_4 , во вторую - H_2SO_4 концентрированной. Отметьте наблюдения.

Осторожно нагрейте пробирки до кипения растворов. Какие наблюдаются изменения? Объясните, почему цвет раствора свидетельствует о присутствии в нем ионов Cr^{3+} ? Выполните задание А (стр.8).

Опыт 3. Взаимодействие хрома с азотной кислотой. В две пробирки поместите по кусочку хрома и добавьте по 2-3 мл; в одну - 2 М HNO_3 , в другую - HNO_3 концентрированную. Отметьте наблюдения.

Нагрейте обе пробирки до кипения растворов. Какие появились изменения? Выполните задание Б (стр.9).

VIII. МАРГАНЕЦ

Опыт 1. Взаимодействие марганца с соляной кислотой. В пробирку поместите небольшой кусочек металлического марганца и прилейте 2-3 мл 2М HCl . Отметьте наблюдения. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции и обоснуйте термодинамическую возможность протекания по расчету (ΔG_{298}^0)_{кр} и E^0 _{кр}.

Опыт 2. Взаимодействие марганца с серной кислотой. В две пробирки поместите по небольшому кусочку марганца и налейте по 2-3 мл: в одну - 1 М H_2SO_4 , а в другую - H_2SO_4 концентрированную. Отметьте наблюдения и выполните задание А (стр.8).

Опыт 3. Взаимодействие марганца с азотной кислотой. В три пробирки поместите по небольшому кусочку марганца и прилейте по 2-3 мл азотной кислоты: в первую - концентрированной HNO_3 , во вторую - 2 М HNO_3 , а в третью - 0,1 М HNO_3 . Отметьте наблюдения. Выполните задание Б (стр.9).

IX. ЖЕЛЕЗО

Опыт 1. Взаимодействие железа с соляной кислотой. В пробирку поместите железную стружку и добавьте 3-4 мл 2 М HCl . Какой газ выделяется?

Отлейте часть раствора в другую пробирку и добавьте в нее 2-3 капли красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которая является реактивом на ион Fe^{2+} . В пробирке образуется синий осадок $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ - турбулеза синь.

Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения всех проведенных реакций и подтвердите термодинамическую возможность их протекания по расчету (ΔG_{298}°)_{кр} и E° _{кр} (для окислительно-восстановительной реакции).

Опыт 2. Взаимодействие железа с серной кислотой. В две пробирки поместите железные стружки и налейте по 2-3 мл: в одну - 1 М H_2SO_4 , в другую - H_2SO_4 концентрированную. Отметьте наблюдения. Осторожно нагрейте пробирку с концентрированной кислотой. Как повлияло нагревание на скорость растворения железа? Выполните задание А (стр.8).

По окончании реакций и охлаждении второй пробирки растворы слейте в другие пробирки и добавьте в первый раствор 2-3 капли красной кровяной соли (см.оп.1), а во второй - такое же количество роданида калия или аммония, который является реактивом на ион Fe^{3+} : в его присутствии образуется роданид железа $\text{Fe}(\text{CNS})_2$ - ярко-красного цвета. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций обнаружения катионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе и объясните термодинамическую возможность их осуществления. Как концентрация серной кислоты влияет на продукт окисления железа?

Опыт 3. Взаимодействие железа с азотной кислотой. В три пробирки поместите железные стружки и налейте по 2-3 мл: в первую - концентрированную азотной кислоты, во вторую - 2 М HNO_3 , в третью - 0,1 М HNO_3 . Отметьте наблюдения.

Осторожно нагрейте пробирку с концентрированной HNO_3 . Как повлияло повышение температуры на скорость растворения железа? Выполните задание Б (стр.9).

X. КОБАЛЬТ

Опыт 1. Взаимодействие с соляной кислотой. В пробирку положите немного металлического кобальта и налейте 2-3 мл 2 М HCl . Осторожно нагрейте ее до кипения. Что наблюдаете? Какую окраску имеют

гидратированные ионы Co^{2+} ? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакций.

Опыт 2. Взаимодействие с серной кислотой. В две пробирки положите немного металлического кобальта и налейте в одну пробирку 2-3 мл 1 M H_2SO_4 , а в другую - такой же объем H_2SO_4 концентрированной.

Осторожно нагрейте их. Что наблюдаете? Выполните задание А (стр.8). Какие продукты восстановления серной кислоты образуются в каждом случае? Составьте уравнения всех происходящих реакций с учетом окисления кобальта до Co^{2+} . В чем заключается различие в действии на кобальт разбавленной и концентрированной серной кислоты?

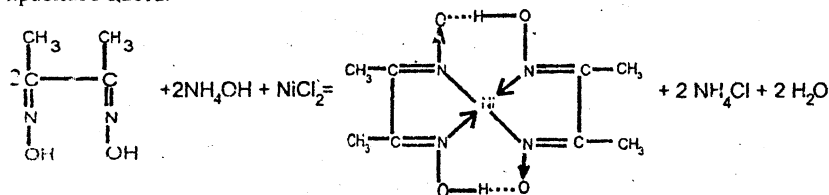
Опыт 3. Взаимодействие с азотной кислотой. В две пробирки поместите немного металлического кобальта и налейте в одну пробирку 2-3 мл концентрированной азотной кислоты, а в другую пробирку - такой же объем азотной кислоты плотности 1,2 г/см³. Что наблюдаете? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения соответствующих реакций, подберите коэффициенты ионно-электронным методом.

XI. НИКЕЛЬ

Опыт 1. Взаимодействие с соляной кислотой. Поместите в пробирку немного металлического никеля и прилейте 2-3 мл HCl конц. 1:1. Слегка нагрейте. Что наблюдаете? Какую окраску имеют гидратированные ионы Ni^{2+} ? Как влияет увеличение температуры на скорость реакции? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции взаимодействия никеля с соляной кислотой. Рассчитайте $(\Delta G^{\circ}_{298})_{\text{кр}}$ и $E^{\circ}_{\text{кр}}$.

Опыт 2. Взаимодействие с серной кислотой. В две пробирки поместите несколько стружек никеля и добавьте в одну пробирку 2-3 мл 1 M H_2SO_4 , а во вторую - H_2SO_4 концентрированной.

Осторожно нагрейте пробирки. Что наблюдаете? Составьте уравнения соответствующих реакций. После окончания реакций и охлаждения пробирок прибавьте несколько капель раствора диметилглиоксима, образующего с гидратированными ионами Ni^{2+} диметилглиоксимат никеля - осадок розово-красного цвета.



Для обнаружения продукта восстановления концентрированной серной кислоты используйте задание А(стр.8). В чем состоит различие взаимодействия никеля с разбавленной и концентрированной серной кислотой?

Опыт 3. Взаимодействие с азотной кислотой. В две пробирки поместите несколько стружек никеля и добавьте в одну пробирку 2 М HNO_3 , а во вторую - HNO_3 концентрированной. Что происходит?

Нагрейте обе пробирки. Какие изменения наблюдаете? Присутствием каких ионов обусловлена окраска растворов? Составьте уравнения соответствующих реакций.

XII. МЕДЬ

Опыт 1. Взаимодействие меди с соляной кислотой. В пробирку поместите кусочек медной фольги и прилейте 2-3 мл 2М HCl . Свои наблюдения поясните расчетом ($\Delta G^{\circ}_{298\text{K}}$)_р и E° _р.

Опыт 2. Взаимодействие меди с серной кислотой. В две пробирки поместите по кусочку медной фольги и прилейте по 2-3 мл: в одну - 1М H_2SO_4 , в другую - H_2SO_4 концентрированной. Отметьте наблюдения. Осторожно нагрейте вторую пробирку. Какие произошли изменения? Выполните задание А (стр.8) (соответствующий вашим наблюдениям пункт).

Зная, что гидратированный ион меди Cu^{2+} имеет голубую окраску, разбавьте охлажденный концентрированный раствор дистиллированной водой (~ 1 мл) до появления голубого цвета.

Опыт 3. Взаимодействие меди с азотной кислотой. В две пробирки поместите по кусочку медной фольги и прилейте по 2-3 мл: в одну - 2 М HNO_3 , а в другую - HNO_3 концентрированную. Отметьте наблюдения.

Слегка нагрейте, следите за изменениями в процессах. Выполните задание Б (стр.9) (пункты, соответствующие вашим наблюдениям). Что свидетельствует о том, что медь растворилась?

Таблица 1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

I. Ряд напряжений металлов	
Электродная реакция	E° , В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,92
$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,92
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,90
$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,71
$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	-2,52
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,37
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,85
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,18
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0,91

$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,74
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44
$Cr^{3+} + 1e = Cr^{2+}$	-0,41
$Cd^{2+} + 1e = Cd$	-0,401
$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,277
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,25
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,126
$2H^+ + 2e = H_2$	0,00
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0,15
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	+0,153
$Cu^+ + e = Cu$	+0,521
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0,770
$Ag^+ + e = Ag$	+0,799
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0,854
$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0,987
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+1,200
$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,498
$Au^+ + e = Au$	+1,691

2. Щелочные растворы

	E°, B
$[Al(OH)_4]^- + 3e = Al + 4OH^-$	-2,350
$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e = Zn + 4OH^-$	-1,216
$[Sn(OH)_4]^{2-} + 2e = Sn + 4OH^-$	-0,910
$Mg(OH)_2 + 2e = Mg + 2OH^-$	-2,69

3. Равновесные потенциалы (В) водородного электрода при разных рН

$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-(pH = 14)$	-0,82
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-(pH = 7)$	-0,41

4. Восстановление азотной кислоты E°, B

$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$	+0,78
$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+0,96
$2NO_3^- + 10H^+ + 8e = N_2O + 5H_2O$	+1,12
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O$	+1,24

Таблица 2

 ΔG°_{298} образования некоторых веществ и ионов (кДж/моль)

Молекула или ион	ΔG°_{298}	Молекула или ион	ΔG°_{298}
$Al^{3+}_{(p)}$	-480,5	$N_2O_{(r)}$	+104,2
$Al_2O_3_{(s)}$	-1583,3	$NH_4^+_{(p)}$	-79,5
$Al(OH)_3_{(s)}$	-1157	$NO_3^-_{(p)}$	-111,7
$[Al(OH)_4]^-_{(p)}$	-1307,5	$HNO_3_{(p)}$	-80,9
$CNS^-_{(p)}$	+88,6	$Na^+_{(p)}$	-262,13
$Cd^{2+}_{(p)}$	-77,7	$Ni^{2+}_{(p)}$	-45,6
$CdS_{(s)}$	-153,2	$OH^-_{(p)}$	-157,4
$Co^{2+}_{(p)}$	-53,6	$H_2O_{(ж)}$	-237,4
$CoSO_4_{(s)}$	-783,7	$Pb^{2+}_{(p)}$	-24,37
$Co(NO_3)_2_{(s)}$	-243,3	$PbCl_2_{(s)}$	-315,62
$Cl^-_{(p)}$	-131,4	$PbJ_2_{(s)}$	-173,6
$Cr^{2+}_{(p)}$	-183,4	$PbS_{(s)}$	-98,8
$Cr^{3+}_{(p)}$	-223,2	$PbSO_4_{(s)}$	-814,3
$Cu^{2+}_{(p)}$	+65	$S^{2-}_{(p)}$	+92,5
$Cu^+_{(p)}$	+50,0	$SO_4^{2-}_{(p)}$	-741,28
$CuSO_4_{(s)}$	-662,2	$SO_2_{(r)}$	-300,41
$Cu(NO_3)_2_{(s)}$	-117,0	$H_2S_{(r)}$	-33
$Fe^{2+}_{(p)}$	-78,96	$H_2SO_4_{(ж)}$	-690,7
$Fe^{3+}_{(p)}$	-4,5	$HSO_4^-_{(p)}$	-736,25
$[Fe(CN)_6]^{3-}_{(p)}$	+748,4	$Sn^{2+}_{(p)}$	-27,3
$FeSO_4_{(s)}$	-825,5	$SnS_{(s)}$	-108,3
$H^+_{(p)}$	0,0	$Sn(SO_4)_2_{(s)}$	-1451,0
$Mg^{2+}_{(p)}$	-455,1	$[Sn(OH)_6]^{2-}_{(p)}$	-409,64
$Mg(NO_3)_2_{(s)}$	-587,83	$Zn^{2+}_{(p)}$	-147,26
$MgSO_4_{(s)}$	-1158,7	$ZnS_{(s)}$	-200,85
$Mg(OH)_2_{(s)}$	-833,7	$ZnSO_4_{(s)}$	-871,57
$Mn^{2+}_{(p)}$	-229,73	$ZnO_{(s)}$	-320,88
$MnO_4^-_{(p)}$	-449,3	$Zn(OH)_2_{(s)}$	-554,79
$MnSO_4_{(s)}$	-959,0	$Zn(NO_3)_2_{(s)}$	-298,45
$NO_{2(r)}$	+51,5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-1776
$NO_{(r)}$	+80,6	$[Zn(OH)_4]^{2-}_{(p)}$	-905,4