

11 КЛАСС

Оценить термодинамические параметры процесса растворения солей, в частности, галогенидов свинца(II) общей формулы $PbHal_2$ (Hal — галоген), можно, анализируя их растворимость при разных температурах методом комплексонометрического титрования.

Комплексонометрическое определение ионов свинца(II) основано на реакции образования достаточно прочного комплекса с ЭДТА (Na_2H_2Y) в среде ацетатного буферного раствора с pH 5. Для фиксирования конечной точки титрования используют ксиленоловый оранжевый, который образует с ионами свинца(II) комплексное соединение красного цвета.

Теоретические задания:

1. Запишите уравнение реакции, отражающей гетерогенное равновесие между твердым галогенидом свинца(II) $PbHal_2$ и ионами в насыщенном растворе, и выражение для произведения растворимости (ПР) этой соли через равновесные концентрации ионов в растворе.

2. Рассчитайте растворимость (моль/л) иодида свинца(II) PbI_2 в дистиллированной воде при температуре 25 °С, если известно, что $ПР(PbI_2) = 1.1 \cdot 10^{-9}$. Гидролизом ионов Pb^{2+} пренебречь.

3. В какую сторону сместится гетерогенное равновесие в растворе хлорида свинца(II) при добавлении к нему равного объема раствора $Pb(NO_3)_2$? Раствора HCl ? Ответ подтвердите уравнениями реакций, если это необходимо.

11 КЛАСС

В данной работе Вам предстоит определить термодинамические параметры процесса растворения хлорида свинца(II), анализируя его растворимость при разных температурах методом комплексонометрического титрования.

Комплексонометрическое определение ионов свинца(II) основано на реакции образования достаточно прочного комплекса с ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) в среде ацетатного буферного раствора с pH 5. Для фиксирования конечной точки титрования используют ксиленоловый оранжевый, который образует с ионами свинца(II) комплексное соединение красного цвета.

Методика эксперимента:

В пластиковых контейнерах на Вашем столе находятся навески хлорида свинца(II) массой около 2 г каждая. Одна из этих навесок является резервной.

Эксперимент включает получение насыщенных растворов хлорида свинца(II) при трёх температурах в интервале от 30 до 60 °С, отличающихся друг от друга не менее чем на 5 °С.

В Вашем распоряжении имеется горячая дистиллированная вода ($t \approx 60$ °С), находящаяся в термкружке, и дистиллированная вода комнатной температуры, находящаяся в промывалке. Смешивая горячую воду и воду комнатной температуры в различных соотношениях, Вы можете получить воду требуемой температуры.

В чистом химическом стакане приготовьте 80 мл воды с температурой в интервале от 40 до 60 °С, внесите одну из навесок хлорида свинца(II), тщательно перемешайте содержимое стеклянной палочкой в течение 1 минуты и дайте осадку отстояться в течение 2 минут.

С помощью термометра измерьте температуру раствора (t_1) и аккуратно, не взмучивая осадок, **сразу же** отберите пипеткой две аликвоты полученного насыщенного раствора хлорида свинца(II) объёмом 10.00 мл, перенесите их в конические колбы для титрования. Снова измерьте температуру раствора (t_2). **Временной интервал между первым и вторым измерением температуры должен быть как можно меньше.** Полученные значения температур (t_1 и t_2), а также их среднее значение (t_{cp}) запишите в Таблицу 1.

Затем в каждую колбу прибавьте с помощью цилиндра по 10 мл ацетатного буферного

раствора с рН 5, 20 мл дистиллированной воды и ксиленоловый оранжевый на кончике шпателя до появления красно-оранжевой окраски. Заполните бюретку стандартным раствором ЭДТА (0.0500 М). Приступайте к титрованию приготовленных растворов. Титрование ведите до перехода окраски в светло-желтую. Результаты титрования внесите в Таблицу 1.

Для более надёжной идентификации конечной точки титрования Вы можете приготовить раствор-свидетель. Для этого в колбу для титрования добавьте 10 мл ацетатного буферного раствора с рН 5, 40 мл дистиллированной воды и ксиленоловый оранжевый. Полученный раствор должен иметь светло-жёлтый цвет.

Последовательно повторите эксперимент с двумя оставшимися навесками, добившись того, чтобы средние температуры (t_{cp}) в этих опытах отличались друг от друга и от средней температуры в первом опыте более чем на 5 °С, находясь при этом в интервале от 30 до 60 °С.

Практические задания:

4. Все полученные результаты определения ионов свинца(II) занесите в Таблицу 1:

Таблица 1

$t_1, ^\circ\text{C}$			
$t_2, ^\circ\text{C}$			
$t_{cp}, ^\circ\text{C}$			
V_1 (ЭДТА), мл			
V_2 (ЭДТА), мл			
V_{cp} (ЭДТА), мл			

5. По полученным экспериментальным данным для каждой средней температуры (T_{cp}) рассчитайте растворимость хлорида свинца(II) (s , моль/л), а также произведение растворимости соли (ПР(PbCl_2)). Заполните Таблицу 2. Результаты расчета представьте с точностью до двух значащих цифр.

Таблица 2

$T_{\text{ср.}}, \text{K}$			
$1/T_{\text{ср.}}, \text{K}^{-1}$			
$s(\text{PbCl}_2), \text{моль/л}$			
ПР(PbCl_2)			
$\ln(\text{ПР}(\text{PbCl}_2))$			

6. По данным Таблицы 2 постройте на миллиметровой бумаге график в координатах $\ln(\text{ПР}(\text{PbCl}_2)) = f(1/T)$ и рассчитайте изменение энтальпии (ΔH° , кДж/моль) и изменение энтропии (ΔS° , Дж/(моль·К)) процесса растворения хлорида свинца(II) в воде.

Указание: воспользуйтесь теоретическим видом зависимости $\ln(\text{ПР}) = f(1/T)$:

$$\ln(\text{ПР}) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

где $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — универсальная газовая постоянная.

7. Пользуясь графиком, оцените растворимость (моль/л) хлорида свинца(II) при температуре 25 °С.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
H⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NH₄⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
Li⁺	P	P	M	P	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P
Na⁺, K⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag⁺	–	P	P	H	H	H	H	H	M	H	–	H	P	H
Mg²⁺	H	P	H	P	P	P	–	M	P	M	M	H	P	M
Ca²⁺	M	P	H	P	P	P	–	H	M	H	H	H	P	H
Ba²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P	H
Mn²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P	M
Fe²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	M
Co²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	H
Cu²⁺	H	P	P	P	P	–	H	–	P	–	–	H	P	H
Zn²⁺	H	P	H	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	H
Pb²⁺	H	P	M	M	M	M	H	H	H	H	H	H	P	H
Hg²⁺	–	P	–	P	M	H	H	–	P	–	–	–	P	H
Fe³⁺	H	P	P	P	P	–	–	–	P	–	–	H	P	–
Al³⁺	H	P	P	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P	H
Cr³⁺	H	P	P	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P	–

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 М) H – нерастворимо (< 10⁻³ М) – - не может быть выделено из воды или данные отсутствуют

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.008																		2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012												5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305												13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.905	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	* 72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207,2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	** 104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]	

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
**	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]