МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химии, технологии неорганических веществ
и наноматериалов

Составитель
Т. В. Буланова

ХИМИЯ

Методические указания к лабораторным занятиям

Рекомендовано учебно-методической комиссией специальности
15.05.01 Проектирование технологических машин и комплексов
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2018

Рецензенты

Черкасова Елизавета Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов.

Коротков Александр Николаевич – доктор технических наук, председатель учебно-методической комиссии специальности 15.05.01 Проектирование технологических машин и комплексов.

Буланова Татьяна Владимировна.

Химия: методические указания к лабораторным занятиям [Электронный ресурс] для обучающихся специальности 15.05.01 Проектирование технологических машин и комплексов очной формы обучения / сост. Т. В. Буланова. – Электрон. издан. – Кемерово, 2018

Подготовлено по дисциплине «Химия».

Лабораторный практикум содержит план лабораторных работ, общие теоретические положения и методики их выполнения, правила оформления журнала, контрольные вопросы.

© КузГТУ, 2018
© Буланова Т. В.,
составление, 2018

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные занятия должны помочь студентам усвоить законы и теоретические положения химии, уяснить влияние различных условий на течение химических процессов, ознакомиться со свойствами наиболее важных элементов и их соединений.

Лабораторные работы приносят пользу лишь в том случае, если выполняются сознательно, не механически. Поэтому перед каждым лабораторным занятием студент должен быть теоретически подготовлен. С целью проверки знаний и готовности студентов к практическим работам в начале занятия проводится их опрос. Для выполнения лабораторных работ студенты объединяются в бригады по два человека; состав бригады сохраняется на все время выполнения практикума.

Если нет специальных указаний преподавателя, опыты должны проводиться в точном соответствии с их описанием в данном руководстве.

По окончании каждого занятия, перед уходом из лаборатории, студент должен привести в порядок свое рабочее место и предъявить преподавателю результаты работы, позволяющие судить о качестве ее выполнения. Окончательное оформление работы в лабораторном журнале можно сделать дома.

Лабораторный журнал

Результаты наблюдений студент должен записать сразу же после каждого опыта в специальную тетрадь (лабораторный журнал).

На обложке лабораторного журнала должна быть записана фамилия студента и номер группы. Запись в журнале начинается с указания номера и названия лабораторной работы, а также даты ее выполнения. Записи должны быть краткими и четкими.

В лабораторном журнале необходимо записать:

1) цель работы;

2) условия, при которых производится опыт,

в случае работы с прибором следует нарисовать его схему;

3) наблюдения (образование осадка, изменение цвета раствора или осадка, выделение или поглощение теплоты, газообразование и т. д.);

4) уравнения происходящих реакций;

5) расчеты, ответы на вопросы, сформулированные в лабораторной работе, и выводы.

Итоги выполнения лабораторных работ

Выполненные лабораторные работы защищаются студентом в сроки, указанные преподавателем. К защите студенты предъявляют полностью оформленный лабораторный журнал.

Защита лабораторных работ проводится в форме беседы.

Студенты, защищающие работу должны:

– уметь изложить технику опытов;

– уметь дать теоретическое объяснение результатов опытов;

– предъявить результаты выполненного самостоятельного задания.

Студенты, выполнившие и защитившие все плановые лабораторные работы, получают зачет или допуск на экзамен.

ПЛАН

лабораторных работ по химии для студентов 1 курса специальности 15.05.01 Проектирование технологических машин и комплексов

Номер работы	Тема занятия	Объём в часах
1–2	Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории. Классификация и номенклатура неорганических веществ	2
3	Измерение термодинамических характеристик химических процессов	2
4	Кинетика химических реакций. Химическое равновесие	2
5	Приготовление растворов заданной концентрации	2
6	Свойства растворов электролитов. Электролитическая диссоциация	2
7	Направление ионных реакций. Гидролиз солей	2
8, 9	Гальванические элементы. Направление окислительно-восстановительных процессов. Коррозия металлов	2
10	Электролиз водных растворов	2
	Итого	16

Тема 1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Техника безопасности

Изучите каждый пункт правил работы в химической лаборатории и строго соблюдайте их. Это необходимо для обеспечения безопасности вашей работы.

1. Нельзя работать в лаборатории без халата. Он должен быть сшит только из хлопчатобумажной ткани.

2. На лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи (портфель, сумку, головной убор, одежду и т. д.).

3. В лаборатории категорически запрещается пить воду, принимать пищу.

4. Работая в лаборатории, следует соблюдать тишину, чистоту и порядок на рабочем месте.

5. Выполняйте лишь те опыты, которые описаны в методических указаниях. Запрещается проводить посторонние опыты. Все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами проводите в вытяжном шкафу (под тягой).

6. Химические вещества для опытов берите в количествах, указанных в инструкции. Твердые вещества отбирайте с помощью ложечки или стеклянной лопатки, а жидкость – пипетками. **Не берите вещества руками.**

7. Не меняйте пипетки с пробками от различных склянок. Не набирайте одной пипеткой растворы различных веществ.

8. Не выливайте излишек реактива из пробирки в склянку, из которой он взят.

9. Не пробуйте химические вещества на вкус. Помните: многие вещества ядовиты. При исследовании запаха жидкости нужно осторожно направлять к себе ее пары легким движением ладони.

10. При разбавлении кислоты (особенно серной) необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять ее к воде (а не наоборот). При этом глаза должны быть защищены очками.

11. Осторожно обращайтесь с растворами кислот и щелочей: они могут вызвать ожоги, порчу одежды. В случае попадания капель этих

растворов на стол, одежду или руки немедленно смойте их водой и сообщите преподавателю.

12. Работу с органическими растворителями (эфир, спирт, ацетон и др.) следует проводить вдали от источника открытого огня (горелки, электрические плитки, муфельные печи).

13. Нельзя держать при нагревании пробирку или колбу отверстием к себе или в сторону стоящего рядом человека.

14. Нагревание пробирки, в которой содержится жидкость, или твердое вещество, или то и другое вместе, начинайте со слабого прогревания всей пробирки, а затем пламя переместите в то место, где находится вещество. Такой прием уменьшает возможность растрескивания пробирки или выброса жидкости.

15. Не заглядывайте в нагреваемый сосуд, пробирку, так как возможен выброс горячей массы.

16. При возникновении очага возгорания необходимо обесточить рабочее место и гасить огонь средствами пожаротушения в зависимости от природы очага:

– воспламеняющиеся горючие жидкости **нельзя** гасить водой, для тушения применяйте песок или лист асбеста;

– горящие щелочные металлы **нельзя** гасить углекислотой или водой, для ликвидации возгорания применяйте сухой песок.

17. При невозможности ликвидации очага возгорания собственными силами следует без промедления вызвать пожарную команду.

18. Бережно и аккуратно обращайтесь с лабораторной посудой, приборами и предметами оборудования. Старайтесь разумно экономить реактивы, воду и электроэнергию.

Оказание помощи при несчастных случаях

В любой химической лаборатории по правилам техники безопасности должна находиться медицинская аптечка с набором лекарств, необходимых для оказания первой медицинской помощи. Если повреждение легкое (порезы стеклом, химические или термические ожоги), пострадавшему оказывается помощь сотрудниками лаборатории. В серьезных случаях травмирования необходимо после оказания первой помощи срочно вызвать врача.

При порезах стеклом из раны удаляют осколки, промывают ее растворами перманганата калия, пероксида водорода или спиртом,

края обрабатывают спиртовым раствором йода. Затем накладывают повязку из бинта.

При ожогах кожи концентрированными растворами кислот место ожога промывают большим количеством **холодной** воды или 2 %-м раствором гидрокарбоната натрия (соды). Затем накладывают повязку из ваты, смоченной 3 %-м раствором перманганата калия.

Если на кожу попала концентрированная щелочь, место ожога промывают большим количеством холодной воды или 2 %-м раствором уксусной кислоты, после чего накладывают такую же повязку как при ожоге концентрированными растворами кислот.

При попадании капель кислоты или щелочи на слизистую оболочку глаза необходимо сразу же промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего закапать 1–2 капли касторового масла и обратиться к окулисту.

При термическом ожоге пострадавший участок кожи смачивают 3 %-м раствором перманганата калия, а затем накладывают повязку с мазью от ожогов.

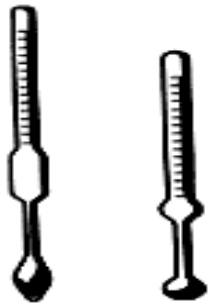
2. Оборудование и посуда в лабораторной практике

Химическая посуда

Химическая посуда и лабораторные приборы делятся на предметы общего и специального назначения.

К группе общего назначения относятся те предметы, без которых нельзя провести большинство работ. Такими являются: спиртовки, штативы, пробирки и др.

Рис. 1. Аппарат Киппа



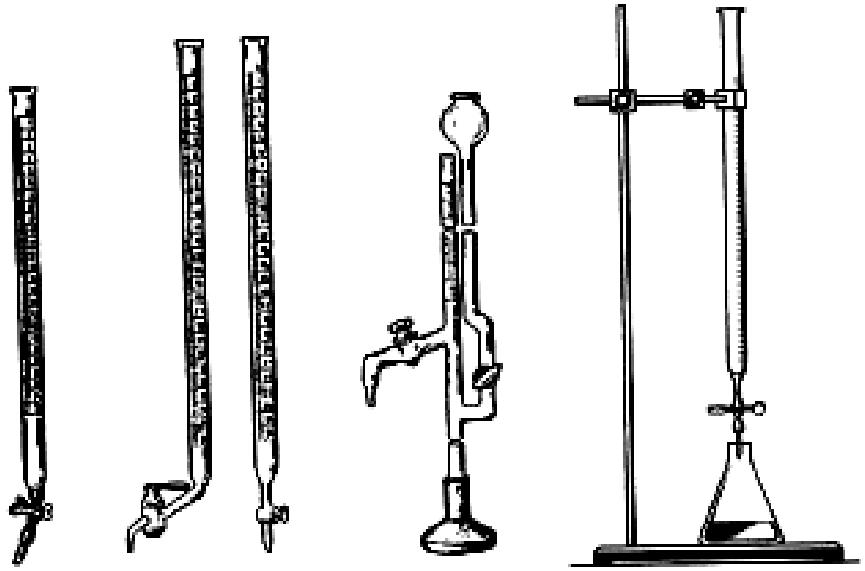
а б

Рис. 2. Ареометры для определения плотности жидкости:
а – легче воды; б – тяжелее воды

К группе специального назначения относятся те предметы, которые употребляются для одной какой-либо цели, например: аппарат Киппа (прибор для получения газа), приборы для определения температуры кипения и плавления и др. **Аппарат Киппа** (рис. 1) – прибор для получения газов (HC1, CO_2, H_2 и др.). Разборку, промывку и зарядку аппарата Киппа производят под тягой.

Ареометры (рис. 2) – приборы для определения плотности жидкости. Различают ареометры для жидкостей легче и тяжелее воды. У ареометров первого типа отсчет шкалы производится от 0,700 до 1,000, у ареометров второго типа – от 1,000 до 1,840 г/мл. Измерения плотности ареометрами проводят при 20 °С.

Бюретки (рис. 3) служат для измерения объема выливаемой жидкости. Бюретки могут быть со стеклянным краном и без крана (с зажимом или специальным шариковым запором). Наиболее часто применяются бюретки на 25 и 50 мл. Деления бюретки соответствуют миллилитрам и их десятым долям. В лабораторной практике бюретки в основном используются для титрования. Крепление бюретки для титрования изображено на рис. 3 (г).



а б в г

Рис. 3. Бюретки: а – с зажимом Мора; б – с краном; в – микробюретка; г – крепление бюретки для титрования

Бюксы стеклянные (рис. 4) с притертыми крышками служат для взвешивания твердых и жидких веществ, а также для их хранения.

Рис. 4. Бюксы стеклянные

Воронки стеклянные (рис. 5) простые с длинной ножкой (а) служат для переливания жидкостей и фильтрования, а воронки с короткой широкой ножкой (б) – для пересыпания порошкообразных веществ.

а *б*

Рис. 5. Воронки стеклянные:
а – с длинной ножкой; б – с короткой ножкой

Капельницы (рис. 6) используют в основном для хранения индикаторов, а также для отмеривания жидкостей каплями.

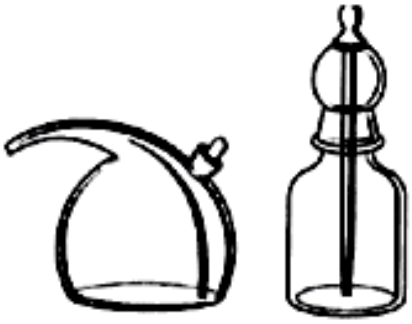


Рис. 6. Капельницы

Колбы конические Эрленмейера (рис. 7). Часто применяют при титровании. Конические колбы бывают различной вместимости. Нагревают содержимое в них только через асбестированную сетку или на водяной бане.

Рис. 7. Колбы конические (колбы Эрленмейера)

Колбы мерные (рис. 8) используют для приготовления растворов точной концентрации. Они имеют удлиненную узкую шейку, на которой нанесена кольцевая черта, показывающая уровень наполнения.

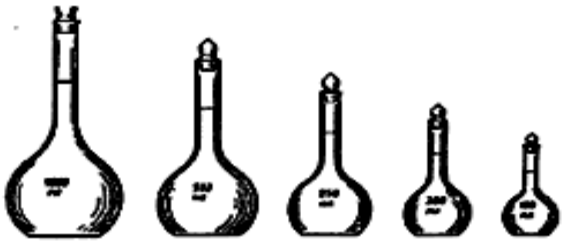
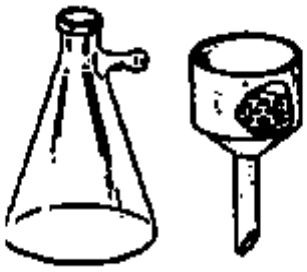


Рис. 8. Колбы мерные

В отличие от бюреток и пипеток мерные колбы рассчитаны обычно не на выливание, а на вливание определенного объема жидкости. Для количественного анализа наиболее часто используют мерные колбы вместимостью 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл.

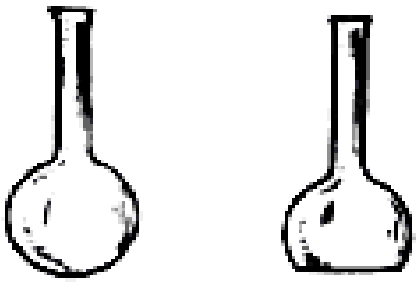
Колбы Бунзена и воронки Бюхнера для фильтрования (рис. 9). Колба Бунзена – толстостенная колба конической формы с отростком в верхней части (для соединения с вакуумным насосом), служит для фильтрования при пониженном давлении. Фарфоровые воронки Бюхнера имеют дырчатое дно, на которое укладывают влажный фильтр, закрывающий все отверстия на дне воронки.



а *б*

Рис. 9. Посуда для фильтрования под вакуумом:
а – колба Бунзена; б – воронка Бюхнера

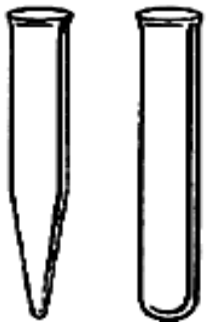
Колбы химические (рис. 10) бывают круглодонные и плоскодонные. Последние служат для хранения жидких реактивов и растворов. Круглодонные колбы применяют для нагревания жидкостей.



а *б*

Рис. 10. Колбы химические:
а – круглодонные; б – плоскодонные

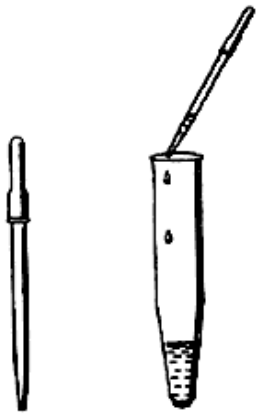
Пробирки (рис. 11). Применяют стеклянные цилиндрические и конические пробирки вместимостью 2÷5 мл. Цилиндрические пробирки используют для проведения качественных реакций, а конические – для реакций осаждения. Для размещения и хранения пробирок служат штативы.



а *б*

Рис. 11. Пробирки: а – конические, б – цилиндрические

Пипетки простые (рис. 12) представляют собой стеклянные трубки диаметром 4÷5 мм и длиной 25÷40 мм. На один конец трубки надевают резиновый баллончик, а другой конец оттягивают до образования капилляра и слегка оплавляют его. Такие капиллярные пипетки применяют для отбора проб анализируемых растворов, внесения реактивов и т. д.



а *б*

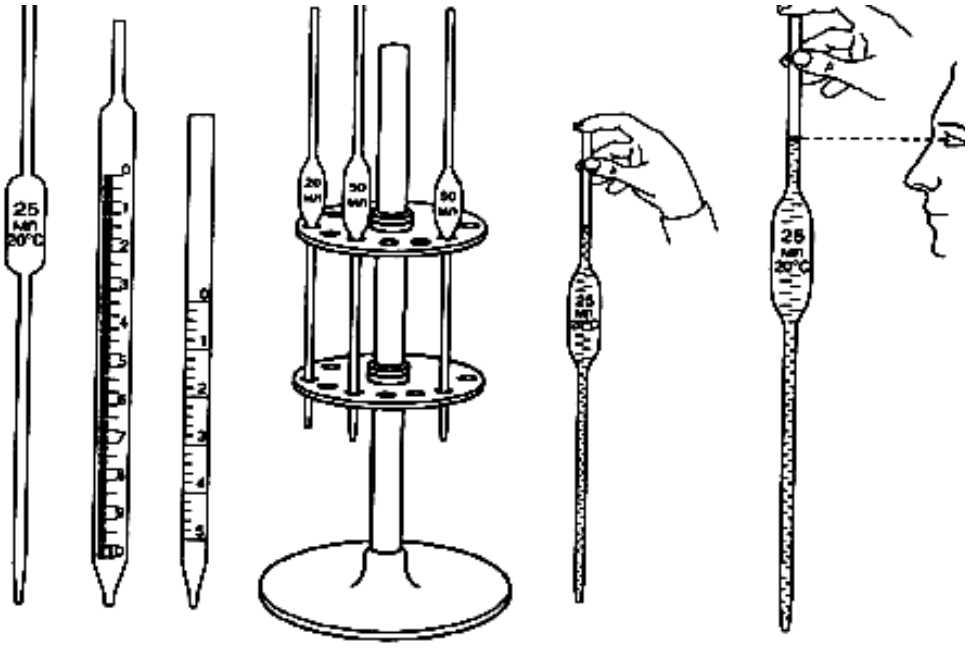
Рис. 12. Пипетки простые:
а – капиллярные с резиновым баллончиком;
б – положение пипетки при прибавлении реактива

Посуда фарфоровая (рис. 13) используется для выпаривания жидкостей (стаканы, чашки), для фильтрования растворов (воронки), для измельчения образцов (ступка с пестиком), для прокаливания веществ (тигли).

а б в г д

Рис. 13. Посуда фарфоровая: а – стаканы;
б – чашка для выпаривания жидкости; в – ступка с пестиком;
г – тигель с крышкой; д – воронка

Пипетки мерные (градуированные и пипетки Мора) – длинные узкие трубки с расширением в середине (рис. 14). На узкой верхней части имеется специальная метка.



а б в г д е

Рис. 14. Пипетки мерные:
а – пипетка Мора; б – градуированная пипетка; в – микропипетка;
г – штатив для мерных пипеток;
д – заполнение пипетки Мора жидкостью;
е – определение отмеренного объема жидкости

Мерные пипетки служат для отбора точно отмеренного объема раствора. Для этого оттянутый (нижний) конец пипетки погружают в жидкость, а через верхний конец с помощью груши осторожно засасывают раствор. При этом нужно добиться, чтобы раствор заполнил пипетку выше метки приблизительно на 3–5 мм. Затем быстро закры-

вают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем и вынимают ее из жидкости. Осторожно манипулируя пальцем, выпускают лишнюю жидкость до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. Потом палец снова прижимают к отверстию.

Наполненную таким образом пипетку переносят в другой сосуд, открывают верхнее отверстие и дают жидкости стечь. В лабораторной практике чаще всего используют пипетки Мора вместимостью 10, 20, 25 и 50 мл. Особая точность достигается с помощью микропипеток.

Промывалка (рис. 15) применяется для споласкивания лабораторной посуды дистиллированной водой, для добавления дистиллированной воды к раствору, промывания осадков и т. д.

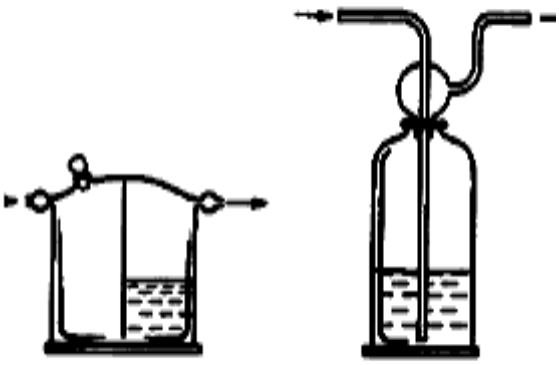
Рис. 15. Промывалка

Склянки промывные (рис. 16) применяют для осушки, очистки или улавливания некоторых газов. Наиболее часто используют склянки Тищенко и Дрекселя. Заполняют их серной кислотой или концентрированным раствором щелочи.

Спиртовка (рис. 17) состоит из резервуара для спирта и трубки с диском, через которые пропущен фитиль. Диск с трубкой должен плотно прикрывать отверстие резервуара спиртовки: иначе во время работы может воспламениться спирт. Зажигайте спиртовку только спичкой.

Помните: если не пользуетесь спиртовкой, она должна быть закрыта колпачком во избежание испарения спирта через фитиль. Пламя спиртовки гасите только колпачком. **Категорически запрещено задувать пламя спиртовки!**

Для того чтобы правильно нагревать пробирки, нужно знать строение пламени (рис. 18).



а *б*

Рис. 16. Склянки промывные:
а – склянка Тищенко; б – склянка Дрекселя

Если внести в верхнюю часть пламени лучинку, то она быстро загорается. В нижней части пламени лучинка обугливается только в местах, которые находились по краям пламени (рис. 19).

Таким образом, нагревание необходимо проводить только в верхней части пламени: оно оптимально горячее (рис. 20).

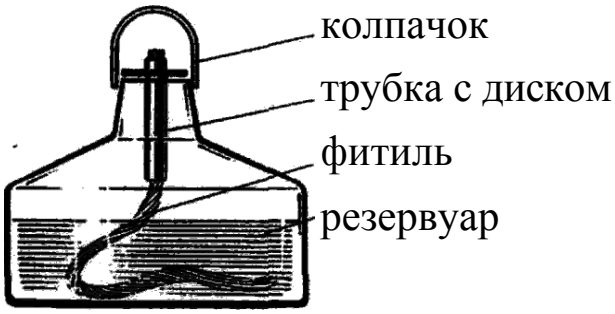


Рис. 17. Спиртовка

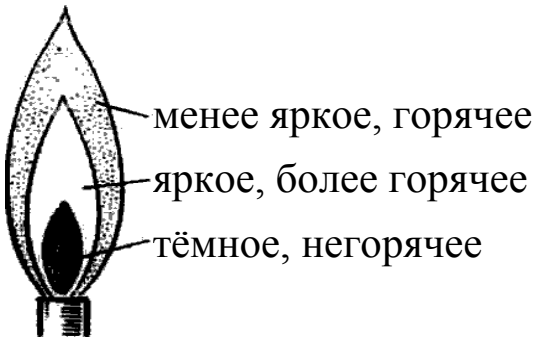


Рис. 18. Строение пламени

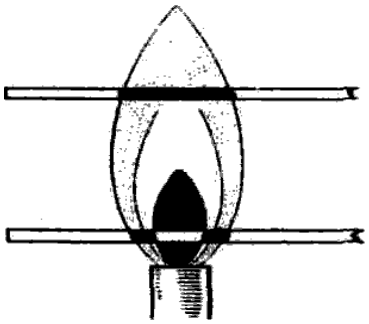


Рис. 19. Обугливание лучинки различных частях пламени

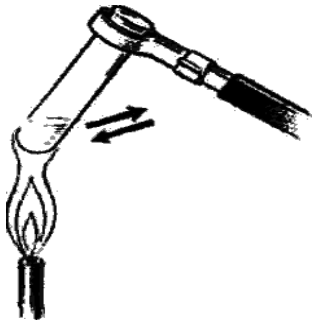


Рис. 20. Нагревание пробирки с помощью держателя

Стеклянные палочки для перемешивания (рис. 21). Обычная длина таких палочек 15–20 см, диаметр около 4 мм. На конце, который немного оттянут, имеется небольшой шарик. Часто на конец палочки надевают кусочек резиновой трубки.

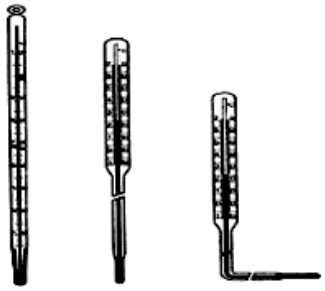
Стаканы химические (рис. 22) изготавливаются из термостойкого стекла. Они отличаются различной вместимостью (от 50 до 1000 мл).

Рис. 21. Стеклянные палочки

Рис. 22. Стаканы

Термометры (рис. 23). Без них не обходится ни одна химическая лаборатория. Чаще всего используют ртутные термометры, представляющие собой стеклянные капилляры, имеющие на конце резервуар для ртути. Капилляр находится в центре полой стеклянной трубки и лежит на фарфоровой или фторопластовой пластинке, на которую нанесена шкала в градусах Цельсия.

Обычные химические термометры позволяют измерять температуру от –30 до 360 °С. Наиболее распространены термометры со шкалой в 100, 150, 200, 250, 300 и 360 °С. Для очень точных измерений (определение температуры плавления и кипения) применяют специальные термометры («нормальные»), имеющие цену деления 0,1 °С. Термометры – очень хрупкие приборы, поэтому с ними нужно обращаться очень осторожно и бережно.



а б в

Рис. 23. Термометры:
а – химический; б – технический прямой; в – технический угловой

Установка для фильтрования холодных растворов через стеклянную воронку (рис. 24). На штативе крепится стеклянная воронка, под которую ставят стакан. В воронку помещают бумажный фильтр.

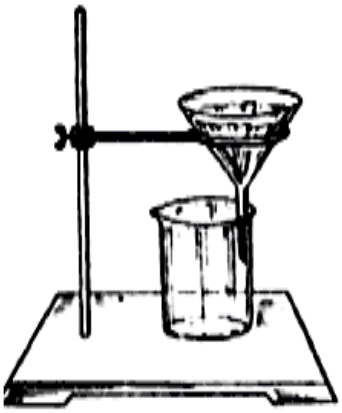


Рис. 24. Установка для фильтрования растворов через воронку

Эксикаторы (рис. 25) – ёмкости из толстостенного стекла, предназначенные для высушивания твердых веществ. Различают обычные и вакуум-эксикаторы. В последних на крышке имеется тубус, в который вставляют трубку с краном. Эту трубку через манометр и предохранительную склянку соединяют с водоструйным насосом (рис. 26) и создают в эксикаторе вакуум.

а *б*

Рис. 25. Эксикаторы:
а – обычный; б – вакуумный

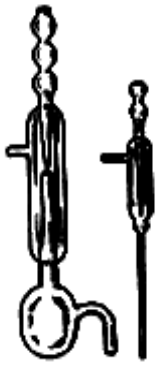


Рис. 26. Водоструйный вакуум-насос

Вещество, которое подвергают сушке, на часовом стекле или чашке Петри ставят на фарфоровую подставку, лежащую на выступающих бортах средней части эксикатора. В качестве осушителей

применяют безводные хлорид кальция, сульфат магния, оксид фосфора (V) и др.

Цилиндры мерные (рис. 27) используют для измерения объёма жидких реактивов, для приготовления растворов приблизительной концентрации (но не для точного измерения объемов).

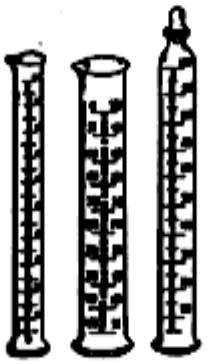


Рис. 27. Цилиндры мерные

Приборы, используемые в химической лаборатории

Баня водяная (рис. 28) применяется для нагревания растворов до 100 °С. Бани бывают различных конструкций (круглая или четырехугольная) со съемными кольцами для размещения колб, фарфоровых чашек, стаканов, пробирок.

а *б*

Рис. 28. Бани водяные:
а – со снимаемыми кольцами; б – с отверстиями для колб

Муфельная (или тигельная) электрическая печь (рис. 29) используется для прокаливания осадков. Обычно применяют печь, которой можно прокаливать одновременно от 12 до 25 тиглей с осадками. Температура печи может достигать 800–1200 °С (и выше). Муфельные печи включают в электрическую сеть напряжением 220 или 380 В.

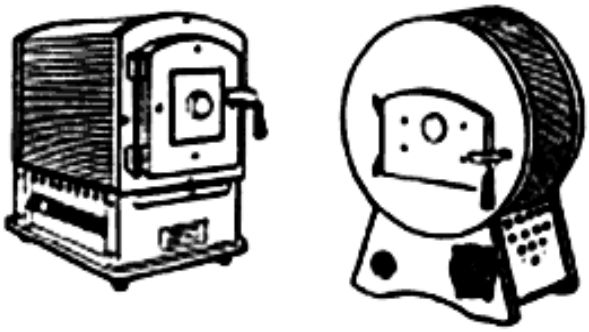


Рис. 29. Муфельные (тигельные) электрические печи

Мешалки магнитные (рис. 30) служат для перемешивания небольших объемов подвижных жидкостей, помещенных в плоскодонные сосуды (колбы, стаканы). На дно сосуда опускается «мешальник» – небольшой стальной стержень в стеклянной или полиэтиленовой «рубашке», который приводится в движение при помощи вращающегося магнита. Этот магнит размещен в корпусе, выполненном в виде столика для установки сосуда с жидкостью.

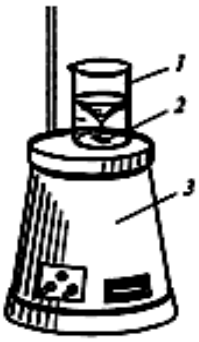


Рис. 30. Мешалка магнитная:
1 – стакан с жидкостью;
2 – «мешальник»; 3 – корпус

Рис. 31. Плитка электрическая

Некоторые магнитные мешалки оборудованы электрообогревом для перемешиваемой жидкости.

Плитки электрические (рис. 31) с закрытой спиралью используют для нагревания сосудов с жидкостью, размещения водяных бань. Иногда их используют в качестве песочных бань.

Шкафы сушильные электрические (рис. 32) незаменимы для высушивания осадков. Шкафы снабжены терморегулятором, который автоматически поддерживает необходимую температуру внутри шкафа. Температура контролируется термометром и ретируется переключателем. Внутри шкафа имеются полки с отверстиями, в которые помещают воронки с осадками.

Штатив металлический с набором муфт, лапок, колец (рис. 33). При помощи муфт, лапок и колец закрепляют различные приборы, холодильники, колбы, делительные воронки и др.

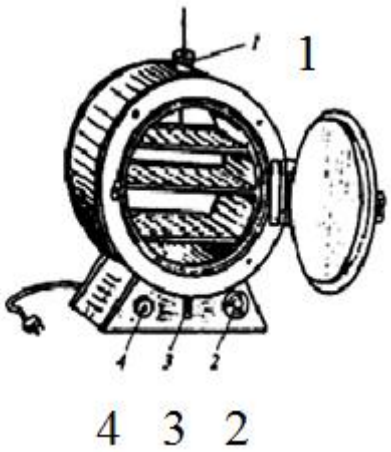


Рис. 32. Шкаф сушильный:
1 – гнездо для термометра;
2 – температурный регулятор;
3 – тумблер включения;
4 – индикаторная лампочка

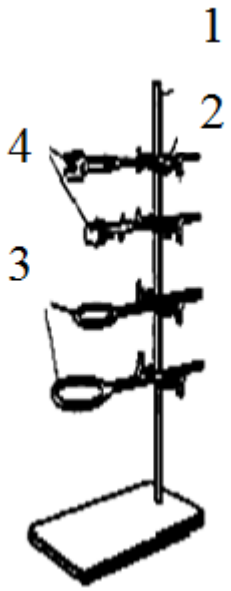


Рис. 33. Штатив металлический:
1 – штатив; 2 – муфты;
3 – кольца; 4 – лапки

Щипцы тигельные (рис. 34) применяют для вынимания горячих тиглей из муфельной печи, при снятии раскаленных тиглей с фарфоровых треугольников.

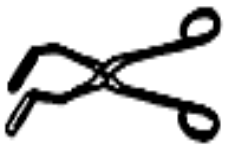


Рис. 34. Щипцы тигельные

Весы и правила взвешивания на технохимических весах

В лабораторной практике используют **технохимические весы**, которые позволяют взвешивать с точностью до 0,010 г. Для аналитических целей используют специальные более точные **аналитические весы** (точность взвешивания $2\cdot10^{-4}\div2\cdot10^{-6}$ г). Технохимические весы (рис. 35) обычно помещают непосредственно в лаборатории, аналитические – в специальной весовой комнате. Весы смонтированы на подставке, имеющей установочные винты 2, с помощью которых весы устанавливают горизонтально, по отвесу 1. Главной частью весов является колонка с коромыслом 5 и чашками 4 для взвешивания. На коромысле 5 имеются три трехгранные призмы и два регулировочных винта 6. Одна из призм находится посредине коромысла, ребро ее опирается на колонку.

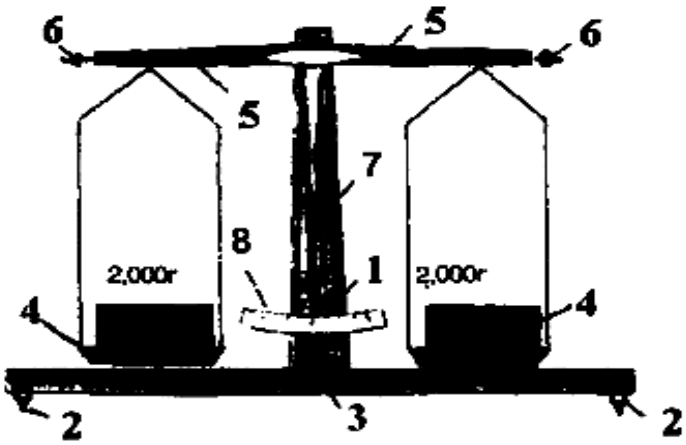


Рис. 35. Технохимические весы:
1 – отвес; 2 – установочные винты; 3 – арретир; 4 – чашки;
5 – коромысло; 6 – регулировочные винты; 7 – стрелка; 8 – шкала

Две другие призмы находятся на концах коромысла, на них подвешиваются чашки весов. Чтобы центральная призма не скашивалась, в нерабочем состоянии коромысло с чашками поднимают с нее специальным приспособлением – арретиром 3. Устанавливают и уравно-

вешивают весы лаборанты. Около весов находится коробочка с разновесом и пинцетом.

Правила взвешивания на технохимических весах

1. Весы нельзя переносить с места на место.

2. Обращаться с весами следует очень аккуратно.

3. В начале работы следует проверить:

а) по отвесу – горизонтально ли стоят весы; неправильность положения устраняется с помощью установочных винтов;

б) по отклонению стрелки от середины шкалы;

в) в обе стороны во время качания при открытом арретире – находятся ли весы в равновесии.

Поворачивать арретир следует медленными плавными движениями без рывков. При открытом арретире стрелка исправных весов будет все время колебаться. Недопустимо успокаивать ее рукой и подводить к нулевому делению. Для нахождения нулевой точки весов разность отклонений стрелки в ту и другую сторону от середины шкалы делят пополам. Если нулевая точка отстоит более чем на 1,5 деления от середины шкалы, весы следует отрегулировать осторожным вращением регулировочных винтов 6.

4. На чашки весов нельзя ставить горячие или грязные предметы. Никакие вещества нельзя взвешивать непосредственно на чашке весов. Сначала взвешивают пустой сосуд, потом взвешивают его с веществом и по разности находят массу вещества. Небольшие количества негигроскопичных веществ можно взвешивать на часовом стекле или листе гладкой бумаги.

5. Класть разновесы и взвешиваемые предметы, а также снимать их с чашек можно только при арретированных весах.

6. Взвешиваемый предмет кладут на левую чашку весов, а разновесы – на правую. Нельзя класть разновесы на чашку весов рядом со взвешиваемым предметом.

7. Разновесы следует брать только пинцетом; они должны находиться или на чашке весов, или на своих местах в коробке.

8. Для одной работы все взвешивания должны производиться на одних и тех же весах и одними и теми же разновесами. Пользуясь набором разновесов (гирьками от 100 до 1 г и разновесками – пластинками от 500 до 10 мг), можно составить любую массу от 0,010 до 211,010 г.

9. При взвешивании следует брать разновесы, начиная с большего и постепенно переходя к меньшему. На правую чашку весов ставят гирьку большей массы, чем предполагаемая масса предмета. Слегка приоткрывая арретир, смотрят, действительно ли масса гири превышает массу предмета. Если это так, то, закрыв арретир, снимают гирьку, переносят ее в коробку, а на весы ставят следующую гирьку – меньшей массы. Вновь приоткрывают арретир, если масса гирьки опять велика, ее заменяют меньшей, если мала – добавляют следующую за ней разновеску. Эту операцию повторяют, не пропуская ни одной гирьки, до тех пор, пока предмет не будет уравновешен. Когда масса гирь начинает приближаться к массе предмета, арретир открывают полностью, и наблюдают за качаниями стрелки.

10. Когда равновесие достигнуто, нужно закрыть арретир и записать массу предмета. Здесь следует быть особо внимательным, чтобы не допустить ошибок.

11. Порядок записи результатов взвешивания следующий: записывают цену всех положенных на весы разновесов по пустым гнездам в коробке, а затем запись проверяют по разновесам на чашке весов. После этого суммируют массы, разновесы убирают в коробку.

12. После окончания взвешивания весы должны оставаться чистыми и в полном порядке.

При взвешивании на аналитических весах взвешиваемое вещество обязательно должно находиться в какой-либо таре: часовом стекле, стакане, тигле, бюксе (рис. 36), чашке Петри (рис. 37), чашке Коха (рис. 38) или на кальке.

Рис. 36. Бюксы

Рис. 37. Чашки Петри

Рис. 38. Чашки Коха

В данных методических указаниях представлено описание общелабораторного оборудования и химической посуды, применяемых в лабораторной практике. Не исключено применение и других видов посуды и оборудования, описание которых приводится в соответствующей литературе.

Тема 2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы

Ознакомление с номенклатурой неорганических веществ; изучение характерных химических свойств основных классов неорганических соединений.

Общие положения

Классификация неорганических веществ и их номенклатура основаны на *химическом составе,* который показывает атомы элементов, образующих данное вещество, в их числовом соотношении.

Любая химическая формула построена из символов элементов, предложенных Я. Берцелиусом. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) одобрил следующие групповые названия: актиниды или актиноиды (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Mb, No, Lr); щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr); щелочно-земельные металлы (Ca, Sr, Ba, Ra); халькогены (O, S, Se, Te, B); галогены (F, Cl, Br, I, As); лантаноиды или лантаниды (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu); благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

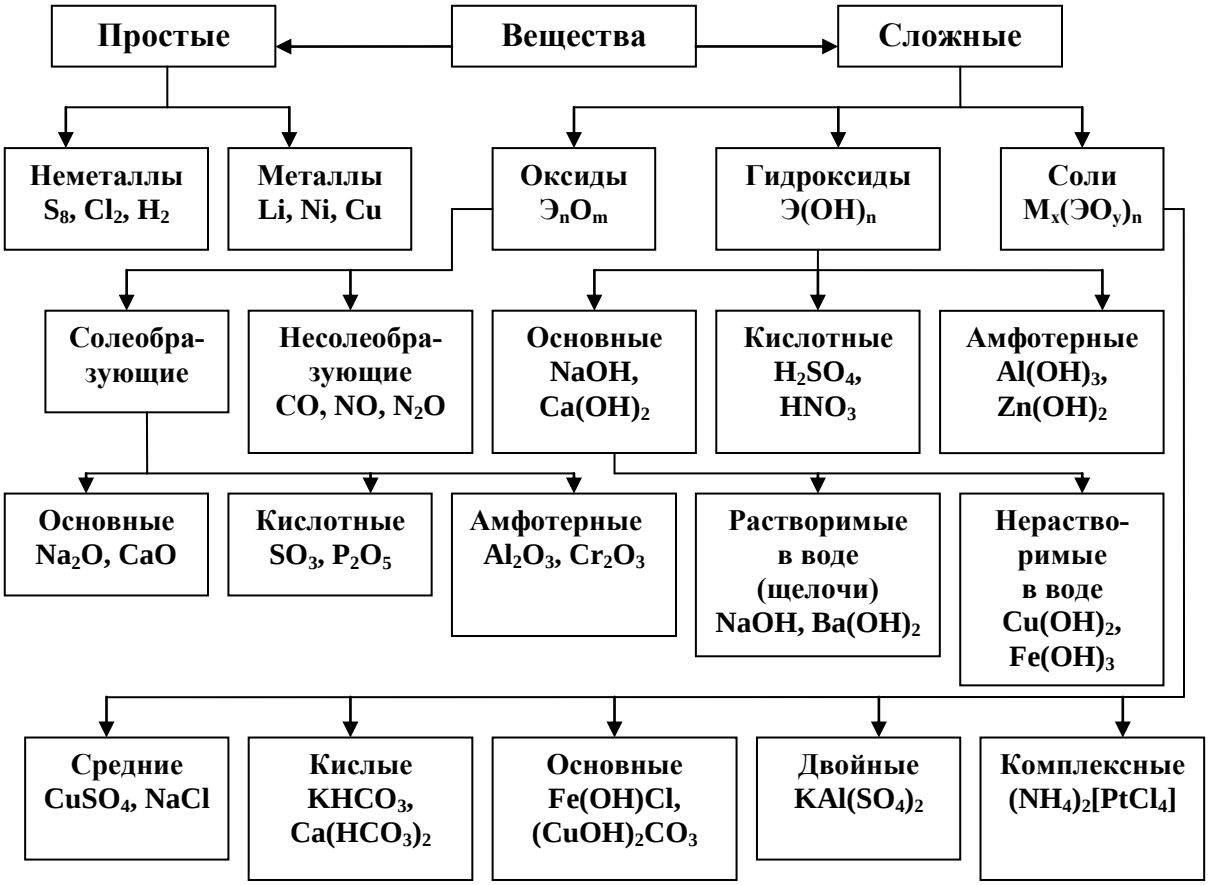
Химические элементы объединены в таблицу элементов Д. И. Менделеева. Элементы условно делят на металлы и неметаллы. К неметаллам относят все элементы VIIIA группы (благородные газы) и VII A группы (галогены), элементы VIA группы (кроме полония), элементы азот, фосфор, мышьяк (VA группы), углерод, кремний (IVA группа), бор (IIIA группа), а также водород. Остальные элементы относятся к металлам.

Неорганические соединения можно разделить на четыре важнейших класса: оксиды, основания, кислоты, соли.

По современным правилам ИЮПАК чтение формул начинают с катиона, то есть слева направо. В России сохраняется порядок чтения,

начиная с аниона (справа налево). Числовая приставка **моно-** обычно опускается, за исключением тех случаев, когда название становится неоднозначным: CO – углерод монооксид, NO – азот монооксид.

Классификацию основных классов неорганических соединений можно представить следующей схемой:



Гидроксиды – тип сложных веществ, в состав которых входят атомы некоторого элемента E и гидроксогруппы OH; общая формула гидроксидов $E(OH)_n$, где n = 1÷6. Форма гидроксидов $E(OH)_n$ называется *орто*-формой; при n > 2 гидроксид может находиться также в *мета*-форме, включая кроме атомов E и групп OH ещё атомы кислорода O, например: $E(OH)_3$, EO(OH), $EO(OH)_2$. Гидроксиды делятся на две противоположные по химическим свойствам группы: кислотные и основные.

Кислотные гидроксиды (кислоты) содержат атомы водорода, которые способны замещаться на атомы металла, причём атомы водорода в формулах кислотных гидроксидов ставят на первое место, например: H_2SO_4, HNO_3, H_2CO_3, а не $SO_2(OH)_2$, $NO_2(OH)$, $CO(OH)_2$. Общая формула – H_xEO_y, где EO_y – кислотный остаток. Кислотные гидроксиды обычно сообщают раствору кислую реакцию среды.

Названия кислородсодержащих кислот, в которых степень окисления кислородообразующего элемента (центрального атома) равна номеру группы в периодической системе элементов (высшая степень окисления), образуются от названия элемента с добавлением суффикса **-н** (**-ов** или **-ев**) и окончания **-ая**, например: HNO_3 – азот-н-ая кислота, H_3AsO_4 – мышьяковая кислота, H_2SiO_3 – кремниевая кислота. При меньшей степени окисления центрального атома название кислот образуется с суффиксом **-ист-**. Например, HNO_2 – азотистая кислота, H_2SO_3 – серн-ист-ая кислота. В названиях бескислородных кислот к наименованию элемента добавляют слово «водородная». Например, HCl – хлороводородная, H_2S – сероводородная. Примеры названия кислот по ИЮПАК: HNO_3 – водород триоксоазот, H_2SO_3 – водород триоксосера (IV).

В растворах кислот индикаторы меняют свою окраску. Фиолетовый лакмус становится красным, метиловый оранжевый – розовым.

Наиболее распространёнными методами получения кислот являются:

гидратация кислотных оксидов

$$P_2O_5+3H_2O=2H_3PO_4;$$

обменная реакция соли с кислотой

$$Ca_3(PO_4)_2+3H_2SO_4=3CaSO_4+2H_3PO_4$$

Основные гидроксиды содержат гидроксид-ионы, которые могут замещаться на кислотные остатки. Все основные гидроксиды находятся в *орто*-форме; их общая формула $M(OH)_n$, где n = 1, 2 (реже 3, 4) и M^{n+} – катион металла. Основные гидроксиды обычно сообщают раствору щелочную реакцию среды. Примеры формул и названий основных гидроксидов:

NaOH – гидроксид натрия, $Ba(OH)_2$ – гидроксид бария,

KOH – гидроксид калия, $La(OH)_3$ – гидроксид лантана.

По растворимости в воде различают:

а) растворимые в воде гидроксиды, называемые *щёлочами*. К ним относятся: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, TlOH;

б) нерастворимые в воде гидроксиды, например: $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и другие.

Водные растворы щелочей изменяют окраску индикаторов: фиолетовый лакмус синеет, бесцветный фенолфталеин становится малиновым, метиловый оранжевый желтеет.

Щёлочи взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды (реакция нейтрализации):

$$2NaOH+H_2SO_4=Na_2SO_4+2H_2O;$$

ионно-молекулярное уравнение:

$$OH^-+H^+=H_2O$$

При действии щелочей на растворы солей получаются новая соль и новое основание:

$$2KOH+CuSO_4=Cu(OH)_2\downarrow+K_2SO_4;$$

ионно-молекулярное уравнение:

$$2OH^-+Cu^{2+}=Cu(OH)_2\downarrow$$

Общий способ получения нерастворимых в воде гидроксидов – действие щелочи на растворимые соли этих металлов:

$$2NaOH+FeSO_4=Fe(OH)_2+Na_2SO_4$$

Важнейшим химическим свойством основных и кислотных гидроксидов является взаимодействие их между собой с образованием солей (реакция солеобразования), например:

$$Ca(OH)_2+H_2SO_4 = CaSO_4+2H_2O;$$

$$Ca(OH)_2+H_2SO_4 = Ca(HSO_4)_2+2H_2O;$$

$$2\ Ca(OH)_2+H_2SO_4 = (CaOH)_2SO_4+2H_2O$$

Соли – тип сложных веществ, в состав которых входят катионы M^{n+} и кислотные остатки.

Соли с общей формулой $M_x(EO_y)_n$ называют ***средними*** солями, а соли, содержащие кислотные остатки с незамещенными атомами водорода, – ***кислыми*** солями. Соли, содержащие в своем составе также гидроксид или (и) оксид-ионы, называют ***основными***.

Название соли образуется из названия аниона (кислотного остатка) и названия катиона (металла или остатка основания) с указанием его степени окисления, если она не постоянная. Например, $CaCO_3$ – карбонат кальция; $Cr_2(SO_4)_3$ – сульфат хрома (III).

Название кислых солей образуется добавлением к названию аниона приставки гидро-, указывающей на наличие атома водорода, а при необходимости соответствующих числительных, например: $NaHSO_3$ – гидросульфат натрия, $Ca(H_2PO_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

Наличие гидроксид-ионов в составе основной соли обозначается приставкой гидроксо- перед названием катиона, например: $(CuOH)_2CO_3$ – карбонат гидроксомеди; $Al(OH)_2Cl$ – хлорид дигидроксоалюминия.

Соли взаимодействуют с кислотами и щелочами. При взаимодействии двух растворимых в воде солей образуются две новые соли, одна из которых может выпадать в осадок:

$$Ba(NO_3)_2+K_2SO_4=2KNO_3+BaSO_4\downarrow$$

$$Ba^{2+}+SO_4^{2-}=BaSO_4\downarrow$$

Соли взаимодействуют с металлами, находящимися в ряду стандартных электродных потенциалов левее вытесняемого металла:

$$Fe+CuSO_4=FeSO_4+Cu\downarrow$$

Кислые соли могут быть получены, например:

при взаимодействии основания с избытком кислоты:

$$NaOH+H_3PO_4=NaH_2PO_4+H_2O;$$

при взаимодействии средней соли с кислотой:

$$Na_3PO_4+2H_3PO_4=3NaH_2PO_4$$

Диссоциация кислых солей в водном растворе протекает ступенчато с образованием катиона металла, катиона водорода и аниона кислотного остатка:

$NaH_2PO_4 \leftrightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$ (I ступень диссоциации)

$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$ (II ступень диссоциации)

$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$ (III ступень диссоциации)

Основные соли получают, например:

при взаимодействии кислот с избытком основания

$$H_2SO_4+2Cu(OH)_2=(CuOH)_2SO_4+2H_2O;$$

при взаимодействии средней соли с недостатком щелочи

$$2CuSO_4+2NaOH=(CuOH)_2SO_4+Na_2SO_4$$

При диссоциации основных солей в растворе образуются анион кислотного остатка, гидроксид-ион и катион металла:

$(CuOH)_2SO_4 \leftrightarrow 2CuOH^+ + SO_4^{2-}$ (I ступень диссоциации)

$CuOH^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + OH^-$ (II ступень диссоциации)

Кислые и основные соли могут быть превращены в средние соли взаимодействием с соответствующим основным и кислотным гидроксидом, например:

$$NaHSO_4+NaOH=Na_2SO_4+H_2O$$

$$Ca(H_2PO_4)_2+2Ca(OH)_2=Ca_3(PO_4)_2+4H_2O$$

$$(CuOH)_2SO_4+H_2SO_4=2CuSO_4+2H_2O$$

Встречаются также соли, содержащие два различных катиона; их часто называют ***двойными*** солями, например:

$KAl(SO_4)_2$ – сульфат алюминия-калия;

$CaMg(CO_3)_2$ – карбонат магния-кальция.

Оксиды общей формулы E_xO_y – продукты полной дегидратации гидроксидов:

$$H_2SO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} SO_3 \qquad H_2CO_3 \xrightarrow[-H_2O]{} CO_2$$

$$NaOH \xrightarrow[-H_2O]{} Na_2O \qquad Ca(OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} CaO$$

Оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие. Последних довольно мало (CO, NO, N_2O), они не образуют солей ни с кислотами, ни со щелочами. Солеобразующие оксиды делятся на основные и кислотные.

Кислотные и основные оксиды сохраняют солеобразующие свойства соответствующих гидроксидов при взаимодействии с противоположными по свойствам гидроксидами или между собой:

$$N_2O_5+2NaOH = 2NaNO_3+H_2O;$$

$$3CaO+2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2+3H_2O;$$

$$La_2O_3+3SO_3 = La_2(SO_4)_3$$

Для гидроксидов и оксидов характерно ещё одно общее химическое свойство – ***амфотерность***, заключающаяся в образовании ими двух рядов солей, например для гидроксида и оксида алюминия:

а) $2Al(OH)_3+3SO_3=Al_2(SO_4)_3+3H_2O$

$Al_2O_3+3H_2SO_4=Al_2(SO_4)_3+3H_2O$

б) $2Al(OH)_3+Na_2O \xrightarrow{t} 2NaAlO_2+3H_2O$

$Al_2O_3+2NaOH \xrightarrow{t} 2NaAlO_2+H_2O$

В реакциях (а) гидроксид и оксид алюминия проявляют свойства основных гидроксидов и оксидов, то есть реагируют с кислотным гидроксидом и оксидом, образуя соответствующую соль – сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$. В реакциях (б) проявляют кислотные свойства, образуя соль – диоксоалюминат (III) натрия.

В случае если реакция (б) протекает в растворе щелочи или в её избытке, то образуется комплексное соединение:

$$Al(OH)_3+NaOH(р\text{-}р)=Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$
диакватетрагидроксоалюминат натрия

К ***амфотерным*** относятся также гидроксиды и оксиды: бериллия, алюминия, олова, свинца и другие.

Обширный тип неорганических соединений – бинарные соединения. К ним относят в первую очередь все двухэлементные соединения (кроме основных, кислотных и амфотерных оксидов), например: H_2O, KBr, H_2S, N_2O. Названия бинарных соединений строятся по обычным номенклатурным правилам, например:

OF_2 – дифторид кислорода CaC_2 – ацетиленид кальция
$HgCl_2$ – хлорид ртути (II) Na_2S – сульфид натрия

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: Пробирки, пипетки, стеклянные палочки, спиртовка.

Индикаторы: лакмус, фенолфталеин, метилоранж, универсальная индикаторная бумага.

Растворы: соляной кислоты (1н.), гидроксида натрия (1н.), хлорида железа (III), сульфата меди (II), сульфата натрия, нитрата свинца, сульфида натрия или аммония, хлорида бария, сульфата или хлорида алюминия, сульфата или хлорида магния.

Опыт 1. Определение окраски некоторых индикаторов в различных средах

Каждый индикатор меняет окраску раствора в определённом, характерном для него интервале значений pH, который называется областью перехода индикатора.

Определите в нейтральной, кислой и щелочной средах окраску наиболее часто применяемых индикаторов: метилоранжа, лакмуса, фенолфталеина.

Выполнение работы. В одну пробирку внесите 10 капель 0.1н. раствора хлороводородной кислоты; во вторую – такой же объём раствора гидроксида натрия; в третью – дистиллированной воды. Добавьте в каждую пробирку по 1–3 капле метилоранжа. Отметьте цвет индикатора в различных средах. Аналогичные опыты проделайте с другими индикаторами (лакмусом и фенолфталеином).

Запись данных опыта. Результаты опыта представьте в виде таблицы:

Наименование индикатора	Окраска индикатора		
	в кислой среде	в щелочной среде	в нейтральной среде
Метилоранж			
Лакмус			
Фенолфталеин			

Для быстрого определения среды в растворах пользуются универсальной индикаторной бумагой, к которой прилагается шкала, показывающая окраску индикаторной бумаги в различных средах.

Опыт 2. Получение нерастворимых в воде гидроксидов

Выполнение работы. Нагрейте в пробирке небольшое количество раствора хлорида железа (III) и прибавьте к нему раствор гидроксида натрия до получения осадка и обесцвечивания раствора над ним.

То же самое (без нагревания) проделайте с солями алюминия, магния.

Запись данных опыта. Напишите уравнения проведенных реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Отметьте цвет образующихся осадков.

Осадки сохраните для опыта 3.

Опыт 3. Отношение гидроксидов к щелочам и кислотам

Выполнение работы. Полученные в опыте 2 осадки нерастворимых гидроксидов разлейте в две пробирки. В одну из них добавьте избыток раствора гидроксида натрия, в другую – раствор соляной кислоты. Осадок какого гидроксида растворяется и в щелочах, и в кислотах?

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Из опыта сделайте вывод о свойствах полученных гидроксидов.

Опыт 4. Получение нерастворимых солей по реакциям ионного обмена между солями

Выполнение работы. Сливая попарно имеющиеся в лаборатории растворы солей, а также пользуясь таблицей растворимости, получите осадки следующих солей: сульфата бария, иодида свинца, сульфида меди.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Отметьте цвет образующихся осадков.

Опыт 5. Взаимодействие солей с кислотами

Выполнение работы. В пробирку налейте 2–3 мл раствора ацетата натрия, осторожно нагрейте на спиртовке и прилейте к нему такой же объём раствора серной кислоты. Вновь слегка нагрейте, понюхайте.

Запись данных опыта. Напишите уравнение протекающей реакции. Какому из полученных веществ принадлежит запах?

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения превращений:

а) $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2$

б) $Ca \rightarrow CaC_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)$

в) $Fe \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow FeOHSO_4$

2. Напишите формулы средней, кислой и основной солей, которые могут образовываться при взаимодействии:

а) $Mg(OH)_2$ и H_2SO_4;

б) $Fe(OH)_3$ и H_2SO_4.

3. Составьте в молекулярной и ионной формах уравнения следующих реакций:

а) $Cr(OH)_3+H_2SO_4$= средняя соль +

б) $NaOH+H_3PO_4$= кислая (моногидро) соль +

в) $Ni(OH)_2+H_2SO_4$= основная соль +

4. Приведите пример амфотерного вещества и докажите это соответствующими уравнениями реакций.

5. Как кислую и основную соли можно превратить в средние? Для доказательства воспользуйтесь результатами задания.

Тема 3. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Цель работы

Ознакомление с основными понятиями термодинамики, определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Общие положения

Химическая термодинамика – раздел химии, который изучает энергетические эффекты и направление химических процессов, возможность или невозможность их самопроизвольного протекания в системе.

При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы. Основными термодинамическими параметрами состояния системы являются: давление **p**, объём **V**, температура **T** и концентрация **c**. При изменении одного из параметров меняется и состояние системы.

Термодинамические свойства системы выражают с помощью термодинамических функций, называемых характеристическими. Их значение определяется термодинамическими параметрами состояния и не зависит от способа (пути) достижения данного состояния. Характеристические функции – величины удельные, они зависят от количества или массы вещества, поэтому их относят к одному молю или грамму вещества.

Состояние системы описывают набором четырёх характеристических функций: внутренней энергии **U**, энтальпии **H**, энтропии **S** и энергии Гиббса **G**. Изменение состояния системы в ходе процесса оценивают по изменению этих функций от начального (X_1) до конечного (X_2) значений и выражают через ΔX.

Внутренней энергией (U) называется энергия, которая заключена в системе и складывается из кинетической, потенциальной и

других видов энергии всех частиц, составляющих данную систему. Кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии её положения. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Как и любую энергию, внутреннюю энергию нельзя измерить. Однако, можно определить её изменение ΔU при переходе системы из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение ΔU положительно ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью теплоты и работы, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты **Q** и работы **W**.

Теплота представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передаётся менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой под действием тех или иных сил (например, гравитационных) за счёт переноса вещества.

Теплота **Q** не является функцией состояния, но в различных процессах она связана с функциями состояния. Величина работы **W** зависит от вида процесса и поэтому функцией состояния системы также не является. Если единственным видом работы системы является расширение идеального газа, то $W = p \quad \Delta V$.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, количеством теплоты и работой выражает первый закон термодинамики: **количество теплоты, поглощённое системой, расходуется на увеличение внутренней энергии и совершение работы против внешних сил:**

$$Q = \Delta U + W$$

Процессы, протекающие с выделением теплоты и соответствующим уменьшением внутренней энергии, называют экзотермическими, идущие с поглощением теплоты и увеличением внутренней энергии, называют эндотермическими.

При изохорном процессе работа расширения не производится, и вся подводимая теплота (Qv) идёт на изменение внутренней энергии системы:

$$Qv = \Delta U$$

При изотермическом процессе изменения внутренней энергии не происходит, и вся подводимая теплота (Qт) идёт на совершение работы расширения:

$$Q_т = p \cdot \Delta V$$

При адиабатном процессе теплообмен не происходит (Q = 0), и работа совершается за счёт убыли внутренней энергии системы:

$$\Delta U = -W$$

При изобарном процессе изменяется и внутренняя энергия системы, и совершается работа расширения:

$$Qp = \Delta U + p \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Обозначив $H = U + pV$, получим $Qp = H_2 - H_1 = \Delta H$, т. е. подводимая теплота (Qp) идёт на изменение энтальпии системы.

Энтальпия (H) – функция состояния системы, отвечающая тепловому (энергетическому) эффекту реакции в изобарных условиях. Если реакция протекает с выделением теплоты (экзотермический эффект), то изменение энтальпии отрицательно ($\Delta H < 0$), в противном случае (эндотермический эффект) оно положительно ($\Delta H > 0$).

Поскольку большинство химических реакций протекают при постоянном давлении, то чаще всего тепловой эффект процесса выражают через изменение энтальпии системы. Уравнения процессов, в которых указаны полная схема превращения, агрегатные состояния веществ и соответствующий тепловой эффект, называют термохимическими.

Тепловой эффект относят к определенным условиям. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (p = 101325 Па и T = 298 К), то тепловой эффект процесса называют стандартной энтальпией реакции $\Delta H°_{298}$:

$$C\ (\text{графит}) + O_2\ (г) = CO_2\ (г); \qquad \Delta H°_{298} = -393{,}5\ \text{кДж/моль}.$$

В основе термохимических расчётов лежит **закон Гесса**: тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объёме (Qv) или при постоянном давлении (Qp), зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий. Это частный случай первого закона термодинамики, рамки действия ко-

торого ограничены изобарно-изотермическими (p, T = const) и изохорно-изотермическими (V, T = const) процессами.

Как следствие из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции ΔH х.р. определяют по разности суммы энтальпий образования конечных продуктов и суммы энтальпий образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{х.р.} = \sum n_{прод.} \cdot \Delta H_f(прод.) - \sum n_{исх.} \cdot \Delta H_f(исх.),$$

где $n_{прод.}$ и $n_{исх.}$ – количество вещества продуктов и исходных веществ, моль; ΔH_f (прод.) и ΔH_f (исх.) – энтальпия образования продуктов и исходных веществ, кДж/моль. Стандартные энтальпии образования веществ $\Delta H°_{f,298}$ приведены в справочных таблицах термодинамических величин (см. табл. 1 Приложения).

По известным значениям энтальпий химических реакций можно рассчитать энтальпию растворения и сольватации, энергию химической связи, энергию кристаллической решётки, энергию межмолекулярного взаимодействия, энергию ионизации атомов, энергию сродства к электрону, тепловые эффекты фазовых и полиморфных превращений, теплотворную способность топлива, калорийность пищи и др.

Теплота нейтрализации. Нейтрализация 1 моль эквивалентов любой сильной кислоты сильным основанием в достаточно разбавленном растворе сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процессу – образованию 1 моль жидкой воды из гидратированных ионов H^+ и OH^- по уравнению

$$H^+(aq) + OH^-(aq) = H_2O\ (ж); \qquad \Delta H°_{298} = -55{,}9\ кДж/моль.$$

При нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот протекают одновременно два процесса: диссоциация слабого электролита и процесс нейтрализации. Поэтому наблюдаемый тепловой эффект оказывается больше или меньше теплового эффекта образования H_2O(ж) на величину энтальпии диссоциации слабого электролита.

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в изолированной системе (не обменивающейся с окружающей средой ни энергией, ни веществом) является изменение энтропии.

Энтропия (S) – термодинамическая функция, являющаяся мерой хаотичности движения в системе, мерой молекулярного беспорядка. Изменение энтропии при самопроизвольном протекании реак-

ции в изолированной системе всегда положительно ($\Delta S > 0$), в противном случае ($\Delta S < 0$) протекание реакции невозможно. Величину ΔS называют энтропией химической реакции, в стандартных условиях её обозначают $\Delta S°_{298}$ и выражают в джоулях на кельвин.

Изменение энтропии в химической реакции определяют, как и изменение энтальпии, по разности суммы энтропий конечных продуктов и суммы энтропий исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_{х.р.} = \sum n_{прод.} \cdot S(прод.) - \sum n_{исх.} \cdot S(исх.),$$

где S(прод.) и S(исх.) – энтропия продуктов и исходных веществ, Дж/(моль·К). Стандартные энтропии веществ $S°_{298}$ приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

Согласно ***второму закону термодинамики***, в изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии системы. Второй закон термодинамики имеет статистический характер и справедлив лишь для систем, состоящих из очень большого числа частиц.

Критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в неизолированной системе (обменивающейся с окружающей средой только энергией (закрытая система) или энергией и веществом (открытая система)) при p, T = const является изменение энергии Гиббса.

Энергия Гиббса (G) – термодинамическая функция, равная максимальной работе, которую может самопроизвольно совершить система при равновесном ведении процесса в изобарно-изотермических условиях. Это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу.

Величина энергии Гиббса равна разности энтальпии системы и произведения термодинамической температуры на энтропию системы:

$$G = H - T \cdot S$$

Изменение энергии Гиббса при самопроизвольном протекании химической реакции в неизолированной системе всегда отрицательно ($\Delta G_{p,T} < 0$), в противном случае ($\Delta G_{p,T} > 0$) реакция термодинамически невозможна. Величину ΔG называют энергией Гиббса реакции. Её рассчитывают по разности энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T \cdot \Delta S$) факторов:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Изменение энергии Гиббса в химической реакции определяют (как и изменение энтальпии) по разности суммы энергий Гиббса образования конечных продуктов и суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G_{х.р.} = \sum n_{прод.} \cdot \Delta G_f(прод.) - \sum n_{исх.} \cdot \Delta G_f(исх.),$$

где ΔG_f(прод.) и ΔG_f(исх.) – энергия Гиббса образования продуктов и исходных веществ, кДж/моль. Стандартные энергии Гиббса образования веществ $\Delta G^\circ_{f,298}$ приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

Если в системе не происходит ни энергетических изменений (ΔH = const), ни изменения степени беспорядка (ΔS = const), то система находится в состоянии термодинамического равновесия ($\Delta G = 0$) и обладает минимальной энергией. Согласно **постулату Гиббса**, критерием равновесия системы в изобарно-изотермических условиях является равенство энтальпийного и энтропийного факторов, а равновесная температура определяется из соотношения

$$T = \Delta H/\Delta S.$$

Связь энергии Гиббса реакции (ΔG х.р.) и константы химического равновесия (Кр или Кс) выражается **уравнением изотермы Вант-Гоффа:**

$$\Delta G_{х.р.} = \Delta G^\circ_{х.р.} + RT \ln Kp \quad \text{или} \quad \Delta G_{х.р.} = \Delta G^\circ_{х.р.} + RT \ln Kc;$$

$$Kp = Kc \cdot (RT)^{\Delta n},$$

где Кр и Кс – константы равновесия, выраженные через парциальные давления или молярные концентрации компонентов в равновесной системе, Δn – изменение количества вещества газов во время реакции, $\Delta n = \sum n(прод.) - \sum n(исх.)$.

Приведённое уравнение позволяет по величине ΔG°х.р. в момент установления равновесия (при T = const и $\Delta G_{х.р.} = 0$) вычислить Кр или Кс, а затем равновесные парциальные давления или концентрации реагентов.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: калориметр, мерные цилиндры на 100или 200 см^3, термометр с ценой деления 0,1 или 0,2 °С.

Растворы: серной или соляной кислоты (1н.), гидроксида натрия или калия (1н.).

Калориметр (рисунок 40) состоит из двух стаканов. В большой (внешний) стакан вставляют стакан меньшего размера (реакцион-

ный). Они не должны соприкасаться между собой. Во избежание потерь тепла через стенки внутреннего калориметрического стакана между ним и внешним стаканом помещают изолирующую подставку. Внутренний стакан накрывают крышкой с тремя отверстиями, в которые вставлены термометр, мешалка и воронка для приливания растворов.

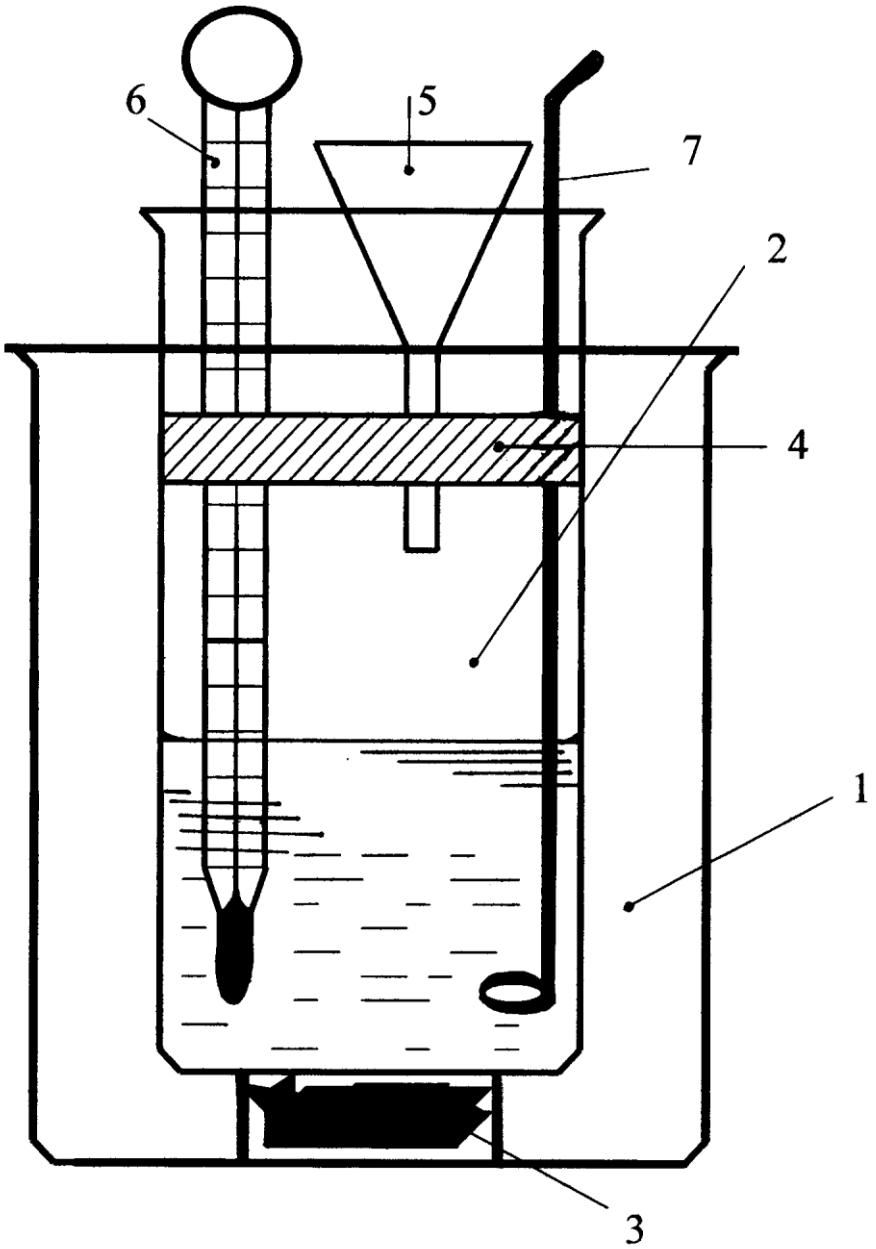


Рис. 40. Общий вид лабораторного калориметра:
1 – внешний стакан; 2 – внутренний стакан (реакционный);
3 – подставка; 4 – крышка; 5 – воронка; 6 – термометр;
7 – мешалка

Опыт 1. Определение энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Выполнение работы. Запишите физические условия проведения опыта: атмосферное давление и температуру воздуха в лаборатории. Во внутренний стакан калориметра налейте отмеренные мерным цилиндром 50 см^3 раствора кислоты. Измерьте температуру раствора с точностью до 0,1 °С и запишите в лабораторный журнал (t*к*.). Измерьте температуру раствора щёлочи с той же точностью (t*щ*.).

При перемешивании прилейте через воронку раствор щёлочи к раствору кислоты. При этом за счёт тепла реакции нейтрализации температура раствора начнёт повышаться. Отметьте максимальную температуру раствора – tmax, которую показывает термометр после смешения растворов.

Запись данных опыта и расчеты.

Вычислите количество теплоты q, выделившееся в калориметрическом сосуде при нейтрализации кислоты раствором щёлочи, по формулам:

$$q = c \cdot mp \cdot \Delta t;$$

$$mp = V_{к.} \cdot \rho_{к.} + V_{щ.} \cdot \rho_{щ.};$$

$$\Delta t = tmax - tнач.; \qquad tнач. = (tк. + tщ.) / 2,$$

где mp – масса раствора в реакционном стакане, г;

$V_{к.}$ и $V_{щ.}$ – объёмы растворов кислоты и щёлочи, см^3;

$\rho_{к.}$ и $\rho_{щ.}$ – плотность растворов кислоты и щёлочи (примите плотность растворов кислоты и щёлочи вследствие низкой концентрации растворённых веществ равной плотности воды (ρH_2O = 1 г/см^3));

Δt – разность максимальной и начальной температуры раствора, град;

с – удельная теплоёмкость раствора (примите равной теплоёмкости воды cH_2O = 4,18 Дж/(г·град)).

Произведите пересчёт теплового эффекта на 1 моль кислоты по формуле

$$Q = \frac{q}{n \cdot 1000}, \text{ кДж/моль},$$

где n – число моль кислоты, содержащейся в 50 $см^3$ 1н. раствора.

Учитывая, что 1 моль эквивалентов соляной кислоты соответствует 1 моль кислоты, а 50 $см^3$ 1 н. раствора содержат 0,05 моль эквивалентов кислоты, вычислите Q:

$$Q = \frac{q}{0{,}05 \cdot 1000}, \text{ кДж/моль.}$$

Выразите тепловой эффект реакции нейтрализации через изменение энтальпии:

$$\Delta H \text{ нейтр.} = -Q.$$

Составьте ионно-молекулярное уравнение проведённой реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Используя справочные данные из приложения, вычислите истинное (теоретическое) значение энтальпии реакции. Сравните полученные данные с истинным значением. Запишите термохимическое уравнение.

Определите абсолютную и относительную ошибку опыта. Объясните, почему в ходе эксперимента получаются, как правило, заниженные результаты по сравнению с теоретическим значением энтальпии нейтрализации. Сделайте вывод по работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определения понятиям: термодинамическая система, термодинамические параметры, термодинамический процесс, функция состояния системы.
2. Сформулируйте первый закон термодинамики, приведите его математическое выражение.
3. Как изменяется внутренняя энергия системы в процессе теплообмена с окружающей средой и совершения работы?
4. Что представляет собой тепловой эффект реакции, проведённой при постоянном объёме? При постоянном давлении?
5. Какие условия состояния системы называют стандартными?
6. Сформулируйте закон Гесса и следствие из него.
7. Как определяют тепловой эффект нейтрализации сильной (слабой) кислоты сильным (слабым) основанием?

8. В чём состоит смысл понятия «энтропия»? Как изменяется энтропия в изолированной системе при химических и фазовых превращениях?

9. Какими одновременно действующими факторами определяется направленность химического процесса? Какую тенденцию выражает энтальпийный фактор? Энтропийный фактор?

10. Назовите критерии термодинамической возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной и неизолированной системах.

11. Какое условие определяет состояние термодинамического равновесия системы? Как вычисляют равновесную температуру?

12. Приведите математическое выражение уравнения изотермы химической реакции и проведите его анализ при $\Delta G°_{х.р.} > 0$, $\Delta G°_{х.р.} < 0$ и $\Delta G°_{х.р.} = 0$.

13. По следующим термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими:

1. $C_{(графит)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2\,(г)}$; $\Delta H = 132$ кДж
2. $CuO_{(к)} + C_{(графит)} = Cu_{(к)} + CO_{(г)}$; $\Delta H = 46$ кДж
3. $CaCO_{3\,(к)} = CaO_{(к)} + CO_{2\,(г)}$; $\Delta H = 179$ кДж
4. $FeO_{(к)} + CO_{(г)} = Fe_{(к)} + CO_{2\,(г)}$; $\Delta H = -17$ кДж
5. $MgO_{(к)} + Al_2O_{3\,(к)} = Mg(AlO_2)_{2\,(к)}$; $\Delta H = -39$ кДж
6. $N_2H_{4\,(г)} + O_{2\,(г)} = N_{2\,(г)} + 2H_2O_{(г)}$; $\Delta H = -579$ кДж
7. $2Al_2O_{3\,(к)} + 6SO_{2\,(г)} + 3O_{2\,(г)} = 2Al_2(SO_4)_{3(к)}$; $\Delta H = -1750$ кДж

14. Рассчитайте изменение стандартной энтальпии реакций (предварительно подберите коэффициенты):

1. $ZnS_{(к)} + O_{2\,(г)} = ZnO_{(к)} + SO_{2\,(г)}$;
2. $Al_2(SO_4)_{3\,(к)} = Al_2O_{3\,(к)} + SO_{3\,(г)}$;
3. $AgNO_{3\,(к)} = Ag_{(к)} + NO_{2\,(г)} + O_{2\,(г)}$;
4. $SO_{2\,(г)} + H_2S_{(г)} = S_{(ромб.)} + H_2O_{(ж)}$;
5. $CuCl_{2\,(к)} + H_2O_{(ж)} = CuO_{(к)} + HCl_{(г)}$;
6. $HF_{(г)} + N_{2\,(г)} = NF_{3\,(г)} + H_{2\,(г)}$;
7. $PbS_{(к)} + O_{2\,(г)} = PbO_{(к)} + SO_{2\,(г)}$.

15. Предскажите знак изменения энтропии в следующих реакциях. Проверьте предположения расчётами стандартной энтропии реакций:

1. $CaO_{(к)} + CO_{2\,(г)} = CaCO_{3\,(к)}$;
2. $4Fe_{(к)} + 3O_{2\,(г)} = 2Fe_2O_{3\,(к)}$;
3. $NH_{3\,(г)} + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(к)}$;
4. $CaO_{(к)} + H_2O_{(г)} = Ca(OH)_{2\,(к)}$;
5. $Al_2O_{3\,(т)} + 3SO_{3\,(г)} = Al_2(SO_4)_{3\,(к)}$;
6. $SO_{2\,(г)} + 2H_2S_{(г)} = 3S_{(ромб.)} + 2H_2O_{(ж)}$;
7. $4NH_{3\,(г)} + 3O_{2\,(г)} = 6H_2O_{(ж)} + 2N_{2\,(г)}$.

16. Вычислите изменение энергии Гиббса реакций при указанной температуре, считая, что реагенты находятся в стандартном состоянии, а значения $\Delta H°$ и $\Delta S°$ реакции не зависят от температуры. Возможны ли реакции термодинамически в этих условиях?

1. $CaCO_{3\,(к)} = CaO_{(к)} + CO_{2\,(г)}$;	1000 К
2. $Fe_2O_{3\,(к)} + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(к)} + 3CO_{2\,(г)}$;	500 К
3. $4CO_{(г)} + 2H_2O_{(г)} = CH_{4\,(г)} + 3CO_{2\,(г)}$;	500 К
4. $Fe_2O_{3\,(к)} + 3H_{2\,(г)} = 2Fe_{(к)} + 3H_2O_{(г)}$;	700 К
5. $4NH_{3\,(г)} + 5O_{2\,(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$;	600 К
6. $2SO_{3\,(г)} = 2SO_{2\,(г)} + O_{2\,(г)}$;	500 К
7. $PCl_{5\,(г)} = PCl_{3\,(г)} + Cl_{2\,(г)}$.	500 К

Тема 4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы

Изучение зависимости скорости химической реакции от различных факторов, смещения равновесия обратимых реакций.

Общие положения

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических реакций, а также влияние на них различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, катализаторов и др.

Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Это может быть или одно из исходных веществ, концентрация которого в процессе реакции уменьшается, или один из образующихся продуктов реакции, концентрация которого с течением времени возрастает.

Если обозначить концентрацию через c, а время через τ, то изменение концентрации $c_2 - c_1$ в данный промежуток времени $\tau_2 - \tau_1$ определяет среднюю скорость реакции:

$$\upsilon = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}.$$

Средняя скорость реакции неодинакова в интервале времени τ. Поэтому в кинетике чаще используют понятие *истинная скорость реакции* – изменение концентрации вещества, отнесённое к бесконечно малому промежутку времени:

$$\upsilon = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Скорость реакции всегда положительна, но отношение $\frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}$ и производная $\frac{dc}{d\tau}$ могут быть положительными или отрицательными в зависимости от того, какую концентрацию определяют – исходного вещества (она уменьшается, поэтому ставят знак минус) или продуктов реакции (она увеличивается, поэтому необходим знак плюс).

Зависимость скорости реакции от концентрации веществ в химической кинетике выражается *законом действующих масс*, согласно которому *скорость химической реакции* при постоянной температуре в каждый данный момент *пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, данного вещества в уравнении реакции.*

Каждому типу реакции соответствует определённая зависимость её скорости от концентрации.

Для химической реакции $nA + mB \leftrightarrow dC + fB$ скорость равна

$$\upsilon = k\, c_A^{\,n} \cdot c_B^{\,m},$$

где c_A и c_B – концентрации исходных веществ А и В, моль/л; n и m – стехиометрические коэффициенты; k – константа скорости реакции. Уравнение зависимости скорости реакции от концентрации называется *кинетическим уравнением реакции*.

При $c_A = c_B = 1$ $\upsilon = k$, т. е. *константа скорости реакции равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице.* Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора и его концентрации, от среды, в которой протекает реакции, *но не зависит от концентрации*. Константа скорости реакции является важной характеристикой каждого химического процесса.

Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций, увеличивается в 2–4 раза:

$$\nu_2 = \nu_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^o - t_1^o}{10}},$$

где ν_1 – скорость реакции при температуре t_1^o; ν_2 – скорость реакции при температуре t_2^o; γ – температурный коэффициент скорости (для большинства реакций равен 2–4). Это правило применимо для реакций, протекающих при сравнительно невысоких температурах.

Для более широкого интервала температур используют уравнение Аррениуса

$$k = Z \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции; E_A – энергия активации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; Z – число столкновений.

Увеличение скорости реакции с повышением температуры нельзя объяснить только увеличением числа столкновений между молекулами реагирующих веществ. Аррениус впервые высказал предположение, что в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, составляющие часть общего числа молекул.

Энергия активации – то избыточное количество энергии, по сравнению со средней величиной, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к химическому взаимодействию. Для химических реакций энергия активации колеблется от 50 до 400 кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, считаются активными. Эта энергия тратится на ослабление или разрушение внутренних связей реагирующих молекул, без чего невозможно

перегруппировка атомов, ведущая к образованию молекул продуктов реакции. Кроме того, необходима затрата энергии на сближение молекул. Таким образом, энергия активации является энергетическим барьером химической реакции, а потому чем меньше энергия активации, тем больше число активных молекул, а, следовательно, и скорость химической реакции.

Энергию активации нельзя измерить непосредственно, например, калориметрическим методом, поскольку в активном состоянии молекулы существуют доли секунды. Для определения энергии активации используют уравнение Аррениуса. Это уравнение прямой ($\ln k - 1 / T$), не проходящее через начало координат.

Катализ. Изменение скорости химической реакции под влиянием катализатора называется *катализом*.

Катализаторами называются вещества, которые, участвуя в процессе, изменяют скорость химической реакции, но остаются неизменными по количеству и химическому составу. Различают два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном* катализе и реагирующие вещества, и катализатор находятся в одной фазе (жидкой или газообразной). Одним из видов гомогенного катализа является *автокатализ*. В этом случае катализатором является один из продуктов реакции. Например, окисление пероксида водорода перманганат-ионами:

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O,$$

протекает медленно, но ионы Mn^{2+} ускоряют эту реакцию, по мере их накопления. Если необходимо, ускорить реакцию с самого начала, то в реакционную среду следует ввести некоторое количество соли марганца. При *гетерогенном* катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, т. е. между ними существует поверхность раздела.

Механизм действия катализатора в большинстве случаев сводится к снижению энергии активации. Катализатор одинаково изменяет энергию активации прямого и обратного процессов.

Химическое равновесие. Сущность любой химической реакции состоит в том, что исходные вещества в результате взаимодействия превращаются в продукты реакции. Большинство химических реакций являются обратимыми, т. е. протекают как в прямом направлении (слева направо), так и в обратном (справа налево), например, реакция синтеза аммиака:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3, \qquad \Delta H < 0 \qquad (1)$$

Состояние системы, при которой скорости прямой и обратной реакций равны, называют *химическим равновесием*. В равновесной системе присутствуют все компоненты реакции, причём их концентрация при отсутствии внешних воздействий не изменяется.

Количественно любое химическое равновесие можно охарактеризовать *константой химического равновесия* (К), которая представляет собой *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведённых в соответствующие степени, равные стехиометрическим коэффициентам.*

Например, для реакции

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

Константа химического равновесия данной реакции не зависит от концентрации компонентов, а зависит от температуры. В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия не входят никакие члены, относящиеся к твёрдым веществам, так как их концентрация или давление при постоянной температуре не изменяются. Константа равновесия связана с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG^o_{298} уравнением:

$$\Delta G°_{298} = -RT \cdot \ln K$$

По значению константы можно судить о направлении процесса при исходном соотношении концентраций реагирующих веществ, о максимально возможном выходе продукта реакции.

Химическое равновесие в системе при постоянных условиях (концентрации, температуре, давлении) может сохраняться как угодно долго. При изменении какого-либо параметра равновесие нарушается, и изменения будут происходить до тех пор, пока вновь не установится состояние равновесия, отвечающее новым условиям. Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается **принципом Ле Шателье**:

Если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, то равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.

Так, согласно принципу Ле Шателье, введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает

смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация вещества уменьшается. Например, введение дополнительного количества азота в синтезе аммиака (реакция 1), вызовет смещение равновесия в сторону прямой реакции, при этом выход аммиака увеличится. Наоборот, уменьшение концентрации азота приведёт к смещению равновесия в сторону обратной реакции – разложению аммиака.

Изменение давления влияет на состояние равновесия в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением объёма системы. В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давление смещает химическое равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объёма газообразных веществ. В случае синтеза аммиака (реакция 1) прямая реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ (из трёх моль водорода и одного моль азота образуется два моль аммиака). Поэтому увеличение внешнего давления приведёт к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры вызывает смещение равновесия в направлении того процесса, течение которого сопровождается поглощением теплоты, т. е. в сторону эндотермической реакции и наоборот. В рассмотренном примере (реакция 1) прямой процесс образования аммиака происходит с выделением тепла, поэтому повышение температуры сместит равновесие в сторону обратной реакции и выход аммиака уменьшится.

Из сказанного следует, что применение принципа Ле Шателье к обратимым химическим реакциям позволяет управлять химическими процессами, осуществляемыми как в лабораториях, так и в производстве.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: секундомер, пробирки, микрошпатель, фарфоровая ступка.

Реактивы: кристаллический хлорид калия, карбонат кальция (мел), цинк (гранулы), железо (стружки, гвозди), медь (стружки, проволока), диоксид марганца (крист.).

Растворы: тиосульфата натрия (1н.), серной кислоты (2н.), роданида натрия или роданида аммония (0,5н., насыщенный), хлорида железа (III) (0,5н., насыщенный), сульфата меди (II) (1н), соляная кислота (2н., конц.), серная кислота (2н.), уксусная кислота (2н.), пероксид водорода (10%-й), гидроксид натрия (конц.).

Опыт 1. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции

1.1. Взаимодействие карбоната кальция с кислотами

Выполнение работы. В одну пробирку внесите 10 капель 2н. раствора соляной кислоты, а в другую – столько же 2н. раствора уксусной кислоты. Выберите два небольших примерно одинаковых по величине кусочка мела и опустите их в пробирки. Какой газ выделяется? В какой пробирке процесс идёт энергичнее?

Запись данных опыта. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? В растворе какой кислоты концентрация этих ионов больше? Какая кислота химически активнее?

1.2. Взаимодействие металлов с соляной кислотой

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 10 капель 2н. раствора соляной кислоты. Поместите в одну из них кусочек цинка, в другую – железные стружки, в третью – медную проволоку. Какой газ выделяется в пробирках с цинком и железом? В какой из них процесс идёт энергичнее? Почему отсутствуют признаки взаимодействия в пробирке с медью?

Запись данных опыта. Составьте уравнения протекающих реакций, укажите окислитель и восстановитель. Расположите испытанные металлы в ряд по уменьшению химической активности, сравните с их положением в ряду активности металлов.

Опыт 2. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой

2.1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость гомогенной реакции

Выполнение работы. Взаимодействие водного раствора тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S\downarrow + SO_2 + H_2O.$$

Появление опалесценции (помутнения) в растворе из-за выделения свободной серы является признаком окончания реакции.

Приготовьте одинаковые объёмы растворов тиосульфата натрия различной концентрации, для чего в три сухие пробирки внесите: в первую 5 капель 1н. раствора тиосульфата натрия и 10 капель воды, во вторую – 10 капель 1н. раствора тиосульфата натрия и 5 капель воды, в третью – 15 капель 1н. раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирки осторожно встряхните. Таким образом, относительная концентрация $Na_2S_2O_3$ будет: в первой пробирке 1с, во второй – 2с, в третьей – 3с.

В первую пробирку добавьте одну каплю 2н. раствора серной кислоты. Пробирку встряхните и включите секундомер, измерьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметного помутнения. Аналогично проведите опыт с пробирками № 2 и 3.

Запись данных опыта и расчеты. Данные опыта занесите в таблицу. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. На оси абсцисс отложите относительные концентрации тиосульфата натрия (с), на оси ординат – соответствующие им скорости (1/τ). Составьте кинетическое уравнение реакции. Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость реакции.

№ пробирки	Число капель				Концентрация $Na_2S_2O_3$	Время реакции, τ с	Скорость реакции 1/τ $с^{-1}$
	раствора $Na_2S_2O_3$	H_2O	раствора H_2SO_4	общее			
1	5	10	1	16	1с		
2	10	5	1	16	2с		
3	15	0	1	16	3с		

2.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 5 капель 1н. раствора тиосульфата натрия и 10 капель воды. В одну из них добавьте 1 каплю 2н. раствора серной кислоты и, включив секундомер, измерьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметного помутнения. Содержимое второй пробирки слегка нагрейте на пламени спиртовки на 10–20 °С выше комнатной температуры и проведите аналогичный опыт. Сравните время реакции. Где быстрее появилось помутнение?

Запись данных опыта и расчеты. Данные опыта занесите в таблицу.

№ пробирки	Температура опыта, T °C	Время реакции, τ с	Скорость реакции $1/\tau$ $с^{-1}$	Температурный коэффициент, γ
1 2				

Запись данных опыта и расчеты. Используя опытные данные и математическое выражение правила Вант-Гоффа, вычислите значение температурного коэффициента данной реакции. Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

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

Выполнение работы. Возьмите два небольших примерно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите в фарфоровой ступке в порошок. Полученный порошок поместите в пробирку. Второй кусочек мела целиком опустите в другую пробирку. В обе одновременно добавьте одинаковое количество (10–20 капель) концентрированной соляной кислоты (плотностью 1,19 г/см^3). Отметьте время полного растворения мела в каждом случае.

Запись данных опыта и расчеты. Напишите уравнение соответствующей реакции. Почему скорость растворения мела различна?

Опыт 4. Влияние катализатора на скорость реакции
4.1. Каталитическое восстановление железа (III)

В две пробирки внесите по 10 капель 2н. раствора тиоцианата натрия и 1 капле 2н. раствора хлорида железа (III). Что наблюдаете? В одну из пробирок добавьте 1 каплю 1н. раствора сульфата меди (II). В обе пробирки внесите по 10 капель 1н. раствора тиосульфата натрия. Наблюдайте различную скорость обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия.

В реакции восстановления железа (III) в железо (II) тиосульфатом натрия, протекающей по уравнению:

$2Fe(SCN)_3 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2Fe(SCN)_2 + 2NaSCN$, образуется бесцветный тиоцианат железа (II) $Fe(SCN)_2$. Появление в одной из пробирок белого осадка тиоцианата меди (I) обусловлено протеканием побочной реакции восстановления ионов меди (II) тиосульфатом натрия:

$$2CuSO_4 + 2Na_2S_2O_3 + 2NaSCN = Na_2S_4O_6 + 2Na_2SO_4 + 2CuSCN\downarrow.$$

Запись данных опыта и расчеты. Отметьте все наблюдаемые явления. Что является катализатором в данном опыте? Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида железа (III) с тиоцианатом натрия, в результате которого образуется тиоцианат железа (III) $Fe(SCN)_3$ красного цвета.

4.2. Каталитическое разложение пероксида водорода

В две пробирки внесите по 10 капель 10%-го раствора пероксида водорода. Отметьте, что в обычных условиях заметного разложения пероксида водорода не наблюдается. В одну пробирку добавьте несколько крупинок кристаллического диоксида марганца, а в другую – 2 капли концентрированного раствора гидроксида натрия. Наблюдайте энергичное разложение пероксида водорода в обеих пробирках. Какой газ выделяется?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции разложения пероксида водорода. Какие вещества являются катализаторами в данном опыте? В каком случае катализ гетерогенный, в каком – гомогенный?

Опыт 5. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия

В четыре пробирки внесите по 5–7 капель 0,0025н. растворов хлорида железа (III) и тиоцианата натрия. Растворы размешайте стеклянной палочкой. Одну пробирку с полученным раствором сохраните в качестве контрольной. В остальные добавьте следующие реактивы: в первую – 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю насыщенного раствора тиоцианата натрия, в третью – несколько кристалликов хлорида натрия. Сравните интенсивность окраски растворов с интенсивностью окраски контрольного раствора.

Запись данных опыта. Составьте уравнение обратимой реакции взаимодействия хлорида железа (III) с тиоцианатом натрия и напишите выражение константы равновесия. Ответьте на вопросы:

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?

2. Какое вещество придаёт раствору красную окраску?

3. Как изменится интенсивность окраски раствора и в каком направлении сместится равновесие данной системы при добавлении: а) хлорида железа (Ш); б) роданида калия; в) хлорида калия?

4. Как изменится при этом в каждом случае концентрация компонентов равновесной системы?

Контрольные вопросы

1. Напишите кинетические уравнения для реакций:

а) $2A$ (г.) + B (г.) = A_2B (г.);

б) CO_2 (г.) + C (т.) = $2CO$ (г.);

в) N_2 (г.) + O_2 (г.) = $2NO$ (г.).

Как изменится скорость реакций а) и в) при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?

2. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если при повышении температуры от 10 до 50 °С скорость реакции увеличилась в 16 раз.

3. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 1,5. Во сколько раз увеличится скорость данной реакции при повышении температуры на 30 °С?

4. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?

5. В каком направлении сместиться равновесие следующих обратимых реакций:

а) C (т.) + H_2O (пар) ↔ CO (г.) + H_2 (г.); $\Delta H = 131{,}3$ кДж

б) N_2 (г.) + $3H_2$ (г.) ↔ $2NH_3$ (г.); $\Delta H = -92{,}4$ кДж

при понижении температуры; при повышении давления?

6. Определите константу равновесия реакции:

$$CO_2\ (г.) + H_2\ (г.) \leftrightarrow CO\ (г.) + H_2O\ (пар),$$

если при температуре порядка 500 °С равновесная смесь содержит (% об.):

$$CO_2 – 4\ \%;\ H_2 – 64\ \%;\ H_2O – 16\ \%;\ CO – 16\ \%.$$

7. Напишите выражения констант равновесия для реакций:

а) $2NH_{3\,(г)} \leftrightarrow 3H_{2\,(г)} + N_{2\,(г)}$;

б) $Fe_3O_{4\,(т)} + 4CO_{(г)} \leftrightarrow 3Fe_{(т)} + 4CO_{2\,(г)}$;

в) $C_{(т)} + CO_{2\,(г)} \leftrightarrow 2CO_{(г)}$.

Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?

8. Определите значение ΔG^o_{298} и константу химического равновесия K_p при 25 °С для системы:

$$H_2O_{(пар)} + CO_{(г)} \leftrightarrow H_{2\,(г)} + CO_{2\,(г)}$$

9. В каком направлении сместится равновесие, если повысить температуру, давление и увеличить концентрацию одного из исходных веществ в системах:

а) $2CO_{(г.)} + O_{2\,(г.)} \leftrightarrow 2CO_{2\,(г.)}$; $\Delta H = -566{,}0$ кДж

б) $N_{2\,(г.)} + O_{2\,(г.)} \leftrightarrow 2NO_{(г.)}$; $\Delta H = 180{,}6$ кДж

в) $CO_{2\,(г.)} + C_{(т.)} \leftrightarrow 2CO_{(г.)}$; $\Delta H = 172{,}5$ кДж

Запишите выражения констант равновесия для приведённых систем.

10. Реакция протекает по уравнению

$$2SO_{2\,(г.)} + O_{2\,(г.)} = 2SO_{3\,(г.)}.$$

Как следует изменить давление в системе, чтобы скорость реакции увеличилась в 8 раз?

Тема 5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Цель работы

Изучение способов выражения состава растворов и приготовление растворов электролитов заданной концентрации.

Общие положения

Раствором называют гомогенную (однофазную) систему переменного состава, образованную растворителем, растворёнными веществами и продуктами их взаимодействия.

Растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если же оба компонента до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считают компонент, содержащийся в системе большем количестве. Часто используют жид-

кие растворы, состоящие из жидкого растворителя (например, воды) и одного или нескольких растворенных веществ, которые до смешения с растворителем могли быть твердыми, жидкими или газообразными.

Состав раствора определяется количествами растворённого вещества и растворителя. Качественно различают насыщенные и ненасыщенные, разбавленные и концентрированные растворы. Насыщенный раствор находится в равновесии с растворённым веществом и содержит максимально возможное количество вещества при данной температуре. В концентрированных растворах количество растворённого вещества значительно превышает количество растворителя. Количественно содержание растворенного вещества (В) в растворе выражают величиной, называемой ***концентрацией***. Существуют несколько способов количественного выражения состава раствора.

1. ***Массовая доля вещества,*** $\omega_{\mathbf{B}}$ показывает, какую часть массы раствора составляет масса растворенного вещества. Массовую долю растворенного вещества определяют как отношение его массы ($m_{\mathbf{B}}$) к общей массе раствора ($m\mathbf{p}$), т. е. к сумме масс растворенного вещества и растворителя, например воды ($m\mathbf{H_2O}$):

$$\omega_{\mathbf{B}} = \frac{m_{\mathbf{B}}}{m_{\mathbf{p}}} = \frac{m_{\mathbf{B}}}{m_{\mathbf{B}} + m_{H_2O}} = \frac{m_{\mathbf{B}}}{V_{\mathbf{p}} \cdot \rho_{\mathbf{p}}},$$

где V_p и ρ_p – объем (см^3) и плотность раствора (г/см^3); $\omega_{\mathbf{B}}$ – величина безразмерная, выраженная в долях.

При умножении $\omega_{\mathbf{B}}$ на 100 массовую долю выражают в процентах. Например, запись $\omega_{\mathbf{B}}$ = 0,05 (или 5 % масс.) означает, что в 100 массовых единицах раствора содержится 5 массовых единиц растворенного вещества.

2. ***Объёмная доля вещества,*** $\varphi_{\mathbf{B}}$ – это отношение объёма растворённого вещества ($V_{\mathbf{B}}$) к общему объёму раствора (V_p):

$$\varphi_{\mathbf{B}} = \frac{V_{\mathbf{B}}}{V_{\mathbf{p}}} = \frac{m_{\mathbf{B}} \cdot \rho_{\mathbf{p}}}{m_{\mathbf{p}} \cdot \rho_{\mathbf{B}}},$$

где $\rho_{\mathbf{B}}$– плотность растворённого вещества (г/см^3); φ_B – величина безразмерная, выраженная в долях.

При умножении φ_B на 100 объёмную долю выражают в процентах. Например, запись φ_B = 0,15 (или 15 % об.) означает, что в 100 объёмных единицах раствора содержится 15 объёмных единиц растворённого вещества.

3. ***Мольная доля вещества,*** $\chi_{\mathbf{в}}$ – это отношение количества растворённого вещества ($n_{\mathbf{в}}$) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе:

$$\chi_{\mathbf{в}} = \frac{n_{\mathbf{в}}}{n_{\mathbf{в}} + n_{\mathbf{H_2O}}},$$

где $n\mathbf{H_2O}$ – количество растворителя (воды), (моль); $\chi_{\mathbf{B}}$ – величина безразмерная, выраженная в долях.

При умножении $\chi_{\mathbf{B}}$ на 100 мольную долю выражают в процентах. Например, запись $\chi_{\mathbf{B}}$ = 0,1 (или 10 % мол.) означает, что в 100 мольных единицах раствора содержится 10 мольных единиц растворённого вещества.

Массовую, объёмную и мольную доли вещества можно выражать не только в процентах (%) – умножением на 100, но и в промилле (‰) – умножением на 1000, частях на миллион (ppm) – умножением на 10^6, частях на миллиард (ppb) – умножением на 10^9. Последние способы используют для определения ничтожно малого содержания веществ в системе.

4. ***Молярная концентрация вещества (молярность),*** $\mathbf{C_в}$ показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 л (1 дм^3) раствора. C_B рассчитывают как отношение количества растворённого вещества ($n_{\mathbf{в}}$) к объёму раствора (V_p):

$$C_{\mathbf{в}} = \frac{n_{\mathbf{в}}}{V_{\mathbf{p}}} = \frac{m_{\mathbf{в}}}{V_{\mathbf{p}} \cdot M_{\mathbf{в}}}, \text{ моль/л},$$

где $M_{\mathbf{в}}$ – молярная масса растворённого вещества, г/моль.

Например, запись 2 М означает, что молярная концентрация раствора C_B = 2 моль/л, т. е. в 1 л раствора содержится 2 моль растворённого вещества.

5. ***Молярная концентрация эквивалентов вещества (нормальность),*** $\mathbf{C_{eq(в)}}$ показывает, сколько моль эквивалентов растворённого вещества содержится в 1 л (1 дм^3) раствора. $C_{eq(в)}$ рассчитывают как отношение количества эквивалентов вещества $n_{eq(в)}$ к объёму раствора (V_p):

$$C_{\mathbf{eq(в)}} = \frac{n_{\mathbf{eq(в)}}}{V_{\mathbf{p}}} = \frac{m_{\mathbf{в}}}{V_{\mathbf{p}} \cdot M_{\mathbf{eq(в)}}}, \text{ моль/л},$$

где $M_{eq(в)}$ – молярная масса эквивалентов растворённого вещества, г/моль.

Например, запись 0,3н. K_3PO_4 означает, что в 1 л раствора содержится 0,3 моль эквивалентов K_3PO_4, т. е. $C_{eq(в)}$= 0,3 моль/л.

Поскольку в 1 моль растворённого вещества может содержаться $z_{\mathbf{B}}$ эквивалентов этого вещества, то $C_{eq(в)} = z_{\mathbf{B}} \cdot C_{\mathbf{B}}$. Для рассмотренного примера $z_{\mathbf{B}}$ = 3, следовательно, $C_{\mathbf{B}}$ = 0,1 моль/л.

6. ***Моляльная концентрация вещества (моляльность),*** $\mathbf{C_m}$ показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1000 г (1 кг) растворителя. $\mathbf{C_m}$ рассчитывают как отношение количества растворённого вещества ($n_{\mathbf{B}}$) к массе растворителя, например воды ($m_{\mathbf{H_2O}}$):

$$C_{\mathbf{m}} = \frac{n_{\mathbf{B}}}{m_{H_2O}} = \frac{m_{\mathbf{B}}}{M_{\mathbf{B}} \cdot m_{H_2O}}, \text{ моль/кг.}$$

Например, запись 0,1 м. H_2SO_4 означает, что в 1 кг воды растворено 0,1 моль H_2SO_4.

7. ***Титр*** раствора, $T_{\mathbf{B}}$ показывает массу растворенного вещества в граммах, содержащуюся в 1 см^3 раствора:

$$T_{\mathbf{B}} = \frac{m_{\mathbf{B}}}{V_{\mathbf{p}}}, \text{ г/см}^3.$$

Чтобы перейти от одного способа выражения состава раствора к другому, нужно знать плотность раствора, которую экспериментально определяют с помощью набора ареометров, массу вещества, определяемую взвешиванием на технохимических или аналитических весах, объём раствора, измеряемый с помощью цилиндров или мерных колб. Численные значения плотности водных растворов некоторых веществ-электролитов и соответствующие им концентрации приведены в приложении таблицы 2.

Растворы имеют важное значение в жизни и практической деятельности человека. Процессы обмена веществ, круговорот веществ в природе, многие технологические процессы, связанные с химическими превращениями, осуществляются в растворах.

Электрохимические процессы, лежащие в основе работы химических источников тока, также протекают в среде электролитов. Промышленными электролитами чаще всего являются водные растворы кислот, солей и щёлочей определённой концентрации. Наиболее распространёнными являются свинцовые аккумуляторы, содер-

жащие в качестве электролита ~30%-ную серную кислоту, и никель-железные или никель-кадмиевые аккумуляторы, ионным проводником в которых служит ~20%-й раствор гидроксида натрия. Электропроводность, плотность, температура кристаллизации и другие свойства растворов электролитов, применяемых в быту и технике, зависят от содержания растворённого вещества. Поэтому закрепление способов расчёта концентраций и овладение практическими навыками приготовления растворов являются необходимым этапом в инженерной подготовке студентов всех специальностей.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: Оборудование: набор лабораторных ареометров, набор автомобилиста, термометр, весы технохимические, колбы конические вместимостью 250 см^3, мерные цилиндры на 10, 25, 50, 100 и 250 см^3, стаканы на 50, 100 и 200 см^3, пипетки, пробирки, стеклянные палочки, фильтровальная бумага.

Реактивы: серная кислота (р-р), гидроксид натрия (р-р), хлорид натрия (р-р, крист.), карбонат калия (р-р, крист.), сульфат аммония (р-р, крист.), нитрат аммония (р-р, крист.), дистиллированная вода.

Опыт 1. Определение массовой доли растворённого вещества по относительной плотности раствора

По заданию преподавателя определите плотность имеющихся в лаборатории растворов электролитов с помощью набора ареометров или набора автомобилиста и вычислите массовую долю растворённого вещества.

Набор лабораторных ареометров предназначен для определения плотности жидкостей в интервале от 0,700 до 1,840 г/см^3 с погрешностью 0,001 г/см^3. Ареометр представляет собой стеклянный резервуар в форме поплавка, заполненный дробью, с вытянутым верхним концом со шкалой, проградуированной в единицах плотности при 20 °С (рис. 41). Для выполнения измерений исследуемый раствор наливают в мерный цилиндр на 100 см^3 примерно на ¾ объёма и осторожно опускают ареометр таким образом, чтобы он не касался стенок цилиндра и свободно плавал в жидкости. Деление шкалы ареометра, совпадающее с нижним краем мениска жидкости, соответствует плотности раствора. Если шкала ареометра находится выше или ниже

уровня жидкости в цилиндре, то следует воспользоваться ареометром с другими пределами измерения. Измерения проводят, начиная с ареометра с наименьшим значением плотности. По окончании эксперимента каждый ареометр промывают водой, высушивают фильтровальной бумагой и помещают в футляр. Раствор переливают в склянку с реактивом.

Набор автомобилиста предназначен для измерения плотности электролита в кислотных и щёлочных аккумуляторах в диапазоне от 1100 до 1300 кг/м^3 с погрешностью 10 кг/м^3. Набор состоит из ареометра и устройства для отбора жидкости (рис. 42). Для выполнения измерений в химический стакан на 200 см^3 наливают исследуемый раствор примерно на ¾ объёма и погружают наконечник пробки. С помощью резинового баллона пипетку заполняют электролитом в таком количестве, чтобы ареометр свободно плавал в вертикальном положении. Линия соприкосновения уровня жидкости с делением шкалы ареометра соответствует значению плотности (кг/м^3) электролита при 20 °С. По окончании эксперимента части прибора, контактировавшие с электролитом, промывают водой. Раствор электролита переливают в склянку.

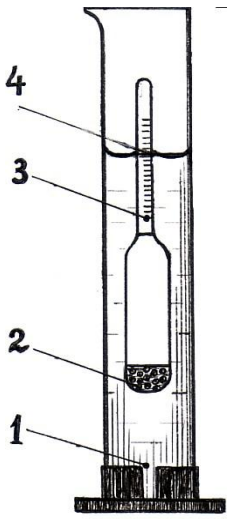


Рис. 41. Определение плотности раствора ареометром: 1 – цилиндр; 2 – ареометр; 3 – шкала ареометра; 4 – мениск жидкости и деление шкалы, соответствующее плотности

Если измерения плотности проводят при температуре, отличающейся от 20 °С, то в результат измерений следует вносить температурную поправку, определяемую по номограммам. Однако в данной работе не требуется особой точности и температурной поправкой можно пренебречь.

Используя справочные данные из приложения, находят массовую долю растворённого вещества.

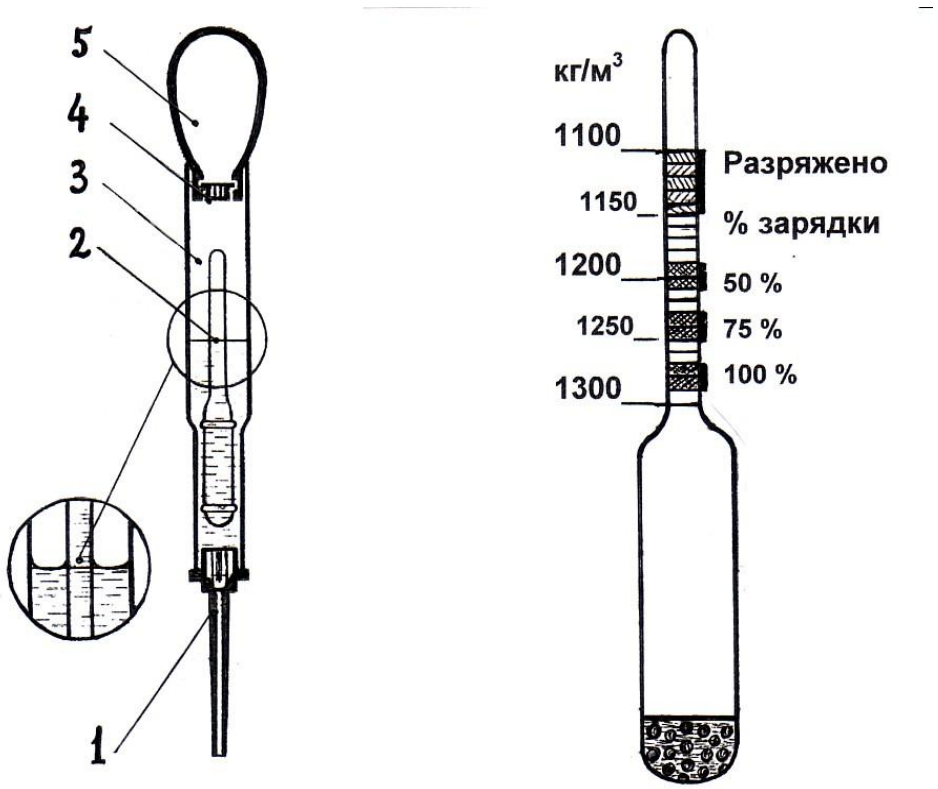


Рис. 42. Комплектность набора автомобилиста и общий вид ареометра для сернокислотного аккумулятора: 1 – пробка; 2 – ареометр; 3 – пипетка; 4 – заглушка; 5 – баллон

Если показания ареометра находятся между двумя значениями в таблице, то массовую долю определяют методом интерполяции – определением промежуточного значения по двум крайним. Расчёт ведут по формуле

$$\omega_{\mathbf{B}(x)} = \omega_{\mathbf{B}(1)} + \left(\omega_{\mathbf{B}(2)} - \omega_{\mathbf{B}(1)}\right)\frac{\rho_x - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1},$$

где ρX, ρ_1 и ρ_2 – измеренное значение, ближайшие наименьшее и наибольшее табличные значения плотности, г/см^3; $\omega B(X)$, $\omega B(1)$ и $\omega B(2)$ – массовая доля раствора, соответствующая значению плотности, % масс.

Опыт 2. Приготовление раствора заданной концентрации разбавлением концентрированного раствора

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории растворов электролитов и воды приготовьте $V_{\mathbf{P}}$ см^3 раствора электролита концентрации $\omega_{\mathbf{B}(X)}$.

Для выполнения эксперимента необходимо измерить плотность имеющегося раствора ρ_2 и вычислить его концентрацию $\omega_{\mathbf{B}(2)}$, выписать из приложения значение плотности ρ_X, соответствующее заданной концентрации $\omega_{\mathbf{B}(X)}$. Плотность воды $\rho\mathbf{H_2O}$ принять равной 1 г/см^3, а содержание растворённого вещества в воде $\omega_{\mathbf{B}(1)} = 0$. Пример расчёта приведён в (пример 1).

Отмерьте мерным цилиндром вычисленные объёмы раствора электролита $V_{\mathbf{P}(2)}$ и воды $V\mathbf{H_2O}$, смешайте в стакане и определите плотность полученного раствора с помощью набора ареометров или набора автомобилиста. Установите расхождение концентрации приготовленного раствора с заданной.

Опыт 3. Приготовление раствора заданной концентрации смешением концентрированного и разбавленного растворов

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории растворов электролитов с большей $\omega_{\mathbf{B}(2)}$ и меньшей $\omega_{\mathbf{B}(1)}$ концентрациями приготовьте $V_{\mathbf{P}}$ см^3 раствора электролита промежуточной концентрации $\omega_{\mathbf{B}(X)}$.

Для выполнения эксперимента необходимо измерить плотность имеющихся растворов ρ_2 и ρ_1 и вычислить их концентрации $\omega_{\mathbf{B}(2)}$ и $\omega_{\mathbf{B}(1)}$, выписать из приложения значение плотности ρ_X, соответствующее заданной концентрации $\omega_{\mathbf{B}(X)}$. Пример расчёта приведён в приложении (пример 2).

Отмерьте мерным цилиндром вычисленные объёмы растворов электролитов $V_{\mathbf{P}(2)}$ и $V_{\mathbf{P}(1)}$, смешайте в стакане и определите плотность полученного раствора с помощью набора ареометров или набо-

ра автомобилиста. Установите расхождение концентрации приготовленного раствора с заданной.

Опыт 4. Приготовление раствора заданной концентрации растворением твёрдого вещества

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории кристаллических веществ и воды приготовьте $V_{\mathbf{P}}$ см^3 раствора электролита с концентрацией $\omega_{\mathbf{B}}$.

Для выполнения эксперимента необходимо выписать из приложения значение плотности ρ_X, соответствующее заданной концентрации $\omega_{\mathbf{B}}$, вычислить общую массу раствора $m_{\mathbf{P}}$, массу кристаллического вещества $m_{\mathbf{B}}$ и объём воды $V\mathbf{H_2O}$. Пример расчёта приведён в пример 3.

Мерным цилиндром отмерьте требуемое количество растворителя $V\mathbf{H_2O}$ и перелейте в химический стакан. Возьмите навеску вещества $m_{\mathbf{B}}$ на технохимических весах, количественно перенесите её в стакан и растворите при перемешивании. Определите плотность полученного раствора с помощью набора ареометров или набора автомобилиста. Установите расхождение концентрации приготовленного раствора с раствором заданной концентрации.

Контрольные вопросы

1. Дайте определения понятиям: раствор, растворитель, растворённое вещество, электролит, количество вещества, плотность, концентрация, интерполяция.

2. Охарактеризуйте концентрированные, разбавленные, насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные растворы. Как изменяется состояние раствора при изменении температуры? При изменении давления?

3. Назовите способы выражения состава растворов, приведите их обозначения и укажите размерность величин. В каких случаях используют дольные единицы? В каких – размерные?

4. Опишите порядок измерения плотности раствора и расчёта содержания вещества. Каковы пределы измерения плотности ареометрами? Как изменяется плотность растворов при разбавлении? При изменении температуры?

5. Опишите порядок приготовления растворов разбавлением концентрированного раствора, смешением двух растворов, раствоpe-

нием кристаллического вещества. Какое значение имеет порядок смешивания реактивов?

6. Какие методы используют для расчёта содержания веществ в процессе приготовления растворов?

7. Растворимость хлорида натрия при 25 °С составляет 36 г в 100 г воды. Вычислите массовую и мольную доли соли в насыщенном растворе.

8. Определите массы кристаллического гидроксида натрия и воды, необходимые для приготовления 2 л 20%-го раствора.

9. Вычислите массовую долю сульфата натрия в растворе, полученном при растворении 100 г кристаллического мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в 400 г воды.

10. Какую массу 10%-го раствора гидроксида натрия необходимо прибавить к 1 кг 50%-го раствора, чтобы получить 20%-й раствор?

11. Какой объём воды потребуется для разбавления 1 л концентрированной 96%-й серной кислоты (ρ = 1,840 г/см^3) с получением электролита с концентрацией 30 % масс?

12. В 1 кг воды растворено 111 г гидроксида натрия. Вычислите массовую долю гидроксида натрия, мольные доли компонентов, молярную и моляльную концентрации, титр раствора.

13. Для нейтрализации 100 см^3 1М раствора серной кислоты потребовалось 250 см^3 раствора гидроксида натрия. Определите молярность и нормальность раствора щёлочи.

14. Вычислите молярность и моляльность 10%-го раствора серной кислоты.

Примеры расчёта

При выполнении расчётов использованы общепринятые условные обозначения концентраций. Индексы «в» и «р» соответствуют «веществу» и «раствору», «**1**», «**2**» и «х» относятся к разбавленному, концентрированному и приготовляемому растворам, соответственно. В качестве «чистого растворителя» в примерах рассмотрена вода, поэтому использован индекс «$\mathbf{H_2O}$», соответствующий химической формуле.

Примеры расчётных задач и варианты заданий для самоконтроля приведены в литературе [3–6], решение задач можно осуществлять различными методами.

Пример 1. Приготовить 100 см^3 раствора серной кислоты с концентрацией 30 % масс. из 50%-го раствора и воды.

Метод последовательных действий

Выпишем значения плотности растворов из приложения и вычислим массу приготовляемого раствора:

$$\rho_2 = 1{,}398 \text{ г/см}^3,\ \rho_X = 1{,}222 \text{ г/см}^3,\ \rho_1 = \rho\mathbf{H_2O} = 1 \text{ г/см}^3;$$

$$m\mathbf{p}_{(X)} = V\mathbf{p}_{(X)} \cdot \rho_X = 100 \cdot 1{,}222 = 122{,}2 \text{ г}.$$

Масса серной кислоты в этом растворе составит:

$$m_{\mathbf{B}(X)} = m\mathbf{p}_{(X)} \cdot \omega_{\mathbf{B}(X)} = 122{,}2 \cdot 0{,}30 = 36{,}7 \text{ г}.$$

Поскольку в каждых 100 г 50%-го раствора содержится 50 г серной кислоты, масса концентрированного раствора, содержащего 36,7 г кислоты, равна:

$$m_{\mathbf{p}(2)} = \frac{m_{\mathbf{B}(2)}}{\omega_{\mathbf{B}(2)}} = \frac{36{,}7}{0{,}50} = 73{,}4 \text{ г},$$

что с учётом плотности раствора составит:

$$V_{\mathbf{p}(2)} = \frac{m_{\mathbf{p}(2)}}{\rho_2} = \frac{73{,}4}{1{,}398} = 52{,}5 \text{ см}^3.$$

Тогда растворителя (воды) потребуется:

$$m\mathbf{H_2O} = m\mathbf{p}_{(X)} - m\mathbf{p}_{(2)} = 122{,}2 - 73{,}4 = 48{,}8 \text{ г или } 48{,}8 \text{ см}^3.$$

Следовательно, для приготовления 100 см^3 30%-го раствора серной кислоты необходимо отмерить мерным цилиндром 52,5 см^3 50%-го раствора и 48,8 см^3 воды и прилить кислоту в воду. Несмотря на некоторое расхождение вычисленного и заданного объёмов (52,5 + 48,8) > 100, задача решена верно, т. к. не учтено изменение объёма при разбавлении за счёт химического взаимодействия компонентов. Проверкой решения является выполнение закона сохранения массы:

$$m\mathbf{p}_{(X)} = m\mathbf{H_2O} + m\mathbf{H_2SO_4} = (48{,}8 + 36{,}7) + 36{,}7 = 122{,}2 \text{ г}.$$

Пример 2. Приготовить 100 см^3 30%-го раствора серной кислоты из растворов с концентрациями 50 и 20 % масс.

Аналитический метод

Составим уравнения материального баланса по растворённому веществу (1) и раствору в целом (2):

$$m_{\mathbf{B}(X)} = m_{\mathbf{B}(1)} + m_{\mathbf{B}(2)}; \qquad (1)$$

$$m\mathbf{p}_{(X)} = m\mathbf{p}_{(1)} + m\mathbf{p}_{(2)}. \qquad (2)$$

Выразим массы растворённого вещества и раствора через объём, плотность и массовую долю:

$$V\mathbf{p}_{(X)} \cdot \rho_X \cdot \omega_{\mathbf{B}(X)} = V\mathbf{p}_{(1)} \cdot \rho_1 \cdot \omega_{\mathbf{B}(1)} + V\mathbf{p}_{(2)} \cdot \rho_2 \cdot \omega_{\mathbf{B}(2)};$$
$$V\mathbf{p}_{(X)} \cdot \rho_X = V\mathbf{p}_{(1)} \cdot \rho_1 + V\mathbf{p}_{(2)} \cdot \rho_2.$$

Подставим численные значения концентраций и плотностей растворов, объёма приготовляемого раствора:

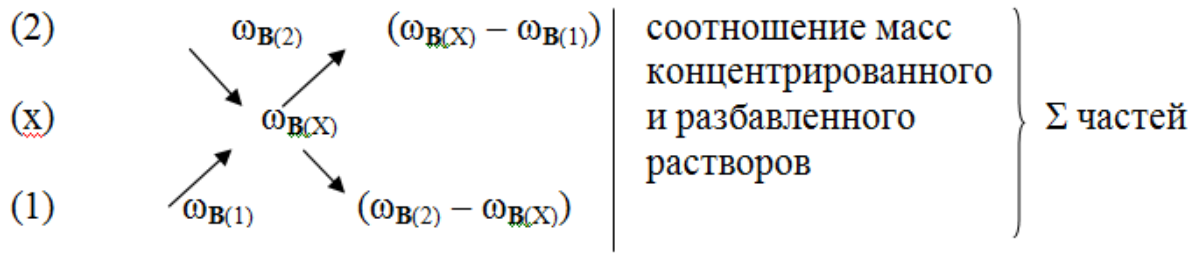
$$\rho_2 = 1{,}398 \text{ г/см}^3,\ \rho_X = 1{,}222 \text{ г/см}^3,\ \rho_1 = 1{,}143 \text{ г/см}^3;$$

$$\begin{cases} 100 \cdot 1{,}222 \cdot 0{,}30 = V\mathbf{p}_{(1)} \cdot 1{,}143 \cdot 0{,}20 + V\mathbf{p}_{(2)} \cdot 1{,}398 \cdot 0{,}50; \\ 100 \cdot 1{,}222 = V\mathbf{p}_{(1)} \cdot 1{,}143 + V\mathbf{p}_{(2)} \cdot 1{,}398\ . \end{cases}$$

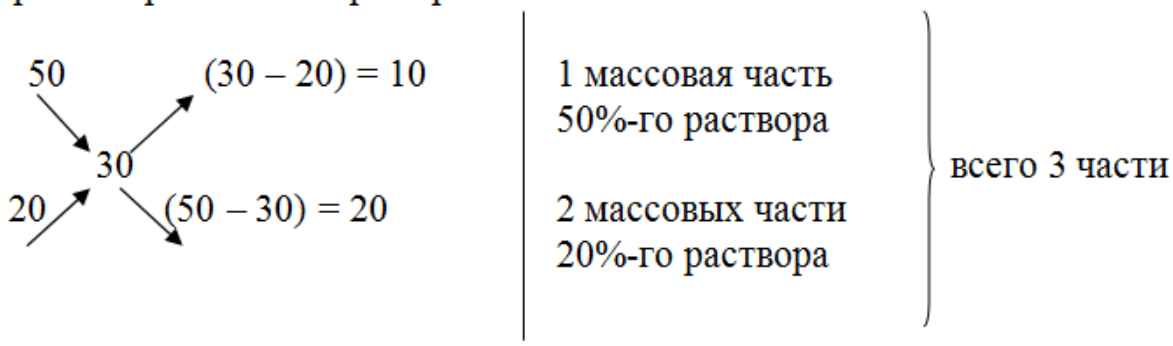
Решим систему уравнений с двумя неизвестными и определим объёмы исходных растворов: $V\mathbf{p}_{(1)} = 71{,}3$ см^3; $V\mathbf{p}_{(2)} = 29{,}1$ см^3.

Метод, использующий правило смешения – «правило креста»

Составим диагональную схему, в которой сгруппированы величины, характеризующие концентрированный раствор (верхняя строка), приготовляемый раствор (средняя строка) и разбавленный раствор (нижняя строка):



Для рассматриваемого примера:



Так как масса приготовляемого раствора равна

$$m\mathbf{p}_{(X)} = V\mathbf{p}_{(X)} \cdot \rho_X = 100 \cdot 1{,}222 = 122{,}2 \text{ г},$$

то исходных растворов потребуется:

$$m_{\mathbf{p}(2)} = \frac{1}{3} m_{\mathbf{p}(x)} = \frac{1}{3} 122{,}2 = 40{,}7 \text{ г}$$

и $m_{\mathbf{p}(1)} = \frac{2}{3} m_{\mathbf{p}(x)} = \frac{2}{3} 122{,}2 = 81{,}5$ г.

Тогда объёмы исходных растворов составят:

$$V_{\mathbf{p}(2)} = \frac{m_{\mathbf{p}(2)}}{\rho_2} = \frac{40{,}7}{1{,}398} = 29{,}1 см^3$$

$$и\ V_{\mathbf{p}(1)} = \frac{m_{\mathbf{p}(1)}}{\rho_1} = \frac{81{,}5}{1{,}143} = 71{,}3\ см^3.$$

Следовательно, для приготовления 100 см^3 30%-го раствора серной кислоты необходимо отмерить мерным цилиндром 29,1 см^3 50%-го раствора и 71,3 см^3 20%-го раствора и прилить концентрированный раствор к разбавленному.

Пример 3. Приготовить 100 см^3 водного раствора хлорида натрия с концентрацией 20 % масс. из кристаллической соли.

Арифметический метод

Из математической формулы для расчёта массовой доли выразим массы раствора и растворённого вещества:

$$\omega_{\mathbf{в}} = \frac{m_{\mathbf{в}}}{m_{\mathbf{p}}} = \frac{m_{\mathbf{в}}}{m_{\mathbf{в}} + m_{H_2O}} = \frac{m_{\mathbf{в}}}{V_{\mathbf{p}} \cdot \rho_{\mathbf{p}}};$$

$$m_{\mathbf{p}} = V_{\mathbf{p}} \cdot \rho_{\mathbf{p}};$$

$$m_{\mathbf{в}} = V_{\mathbf{p}} \cdot \rho_{\mathbf{p}} \cdot \omega_{\mathbf{в}}.$$

Выпишем из приложения значения плотности раствора, вычислим массы раствора, растворённого вещества и воды:

$$\rho_{\mathbf{p}} = 1{,}151\ г/см^3;$$

$$m_{\mathbf{P}} = 100 \cdot 1{,}151 = 115{,}1\ г;$$

$$m_{\mathbf{B}} = 100 \cdot 1{,}151 \cdot 0{,}20 = 23\ г;$$

$$m\mathbf{H_2O} = m\mathbf{p} - m_{\mathbf{B}} = 115{,}1 - 23 = 92{,}1\ г\ или\ 92{,}1\ см^3.$$

Следовательно, для приготовления 100 см^3 20%-го раствора хлорида натрия необходимо взять навеску кристаллического хлорида натрия массой 23 г на технохимических весах, отмерить мерным цилиндром 92,1 см^3 воды и растворить соль в воде при перемешивании.

Тема 6: СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕКСАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Цель работы

Изучение свойств электролитов и ионных равновесий в водных растворах.

Общие положения

При растворении в воде, как в одном из сильно полярных растворителей, вещества претерпевают значительные изменения. В ряде случаев это проявляется в электрической проводимости водных растворов, а иногда и в полном химическом превращении растворенных веществ. Электрическая проводимость является следствием электролитической диссоциации веществ, относящихся к электролитам.

Электролитическая диссоциация – процесс распада электролитов на ионы под действием полярных молекул растворителя. Электролитическая диссоциация в растворе протекает в результате межмолекулярного взаимодействия электролита с полярными молекулами растворителя и гидратации образовавшихся ионов. При образовании гидратированных ионов происходит полный разрыв связи в электролите с переходом связующей пары электронов к одному из атомов с образованием ионов. Гидратированные ионы представляют собой аквакомплексы. В катионных аквакомплексах центральные ионы связаны с молекулами воды за счет донорно-акцепторного взаимодействия, а в анионных комплексах – за счет водородной связи.

В общем виде процесс диссоциации электролита (KA) можно выразить уравнением

$$KA + (n + m)H_2O \leftrightarrows [K(H_2O)_n]^+ + [A(H_2O)_m]^-$$

или условно

$$KA \leftrightarrows K^+ + A^-,$$

где K^+ и A^- – гидратированные катион и анион.

Образование ионов и их состав зависят от полярности и поляризуемости связей в молекуле. Вещества с ионной или ковалентной полярной связью диссоциируют на ионы, тогда как вещества с неполярной ковалентной связью не диссоциируют на ионы и относятся к неэлектролитам. Не всегда большой полярности соответствует большая степень электролитической диссоциации. Это связано с тем, что в результате растворения вещества в воде и сопутствующей ему гидрата-

ции, характер химической связи с частицами, составляющими вещества, существенно изменяется. Например, несмотря на то, что в ряду газообразных галогеноводородов от HF до HI ионность связи закономерно уменьшается, в водных растворах в наибольшей степени диссоциируют молекулы HI. Это можно объяснить тем, что протон галогеноводородов в воде сильно гидратируется и образует объемные ионы гидроксония H_3O^+, которые существенно меньше поляризуют объемные ионы галогена, чем маленький «голый» протон. Поэтому связь протон-галоген становится ионной, и электростатическое взаимодействие ионов гидроксония и иода оказывается наиболее слабым, поэтому размер однозарядного аниона в ряду F^-, Cl^-, Br^-, I^- для I^- максимален.

Согласно современной классификации все электролиты делятся на большие группы: *неассоциированные* электролиты и *ассоциированные* электролиты. Неассоциированные электролиты (иногда их называют сильными) обязательно в растворах полностью диссоциированы. Степень диссоциации неассоциированных (или сильных) электролитов $\alpha=1$ всегда.

Ассоциированные электролиты делятся на три группы. Первая – слабые электролиты, которые существуют в растворе, как в виде простых ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. Причиной диссоциации слабых электролитов является преобладание вклада ковалентности в связи между атомами. Вторая группа ассоциированных электролитов – ионные ассоциаты. К ним относятся концентрированные растворы (>0,1 м) хорошо диссоциирующих электролитов, в которых возможно взаимодействие разноименных и даже одноименных ионов. Ионные ассоциаты – это образование, которые существуют благодаря электростатическому взаимодействию. Больше всего среди ионных ассоциатов ионных пар, ионных тройников (из трех ионов), ионных квадруполей (из четырех ионов). Ионная пара – это не то же самое, что ионная молекула. Ионная пара (ионный тройник, ионный квадруполь) отличается от ионной молекулы тем, что в ионной паре сохраняется гидратация ионов, поэтому расстояние между ними значительно больше, чем в кристаллической решетке,а сила взаимодействия соответственно меньше. Например, в растворе хлорида калия KCl существуют ионные пары KCl, ионные тройники KCl_2^- и K_2Cl^+, ионные квадруполи K_2Cl_2 и другие ассоциаты, а также сольваты ионных ассоциатов. Природа связи между гидратированными ионами в ионных парах, ионных тройниках, ионных квадрупо-

лях – электростатическая, тогда как при образовании молекул обычно возникает в значительной мере ковалентная связь. Третья группа ассоциированных электролитов – различные комплексные частицы (как ионные, так и молекулярные комплексы) в которых имеет место донорно-акцепторная связь.

При современной классификации один и тот же электролит может относиться к разным группам в зависимости от вида растворителя, от концентрации раствора и от температуры. Поэтому тот же KCl может относиться к разным группам электролитов. Например, KCl в водном растворе при концентрации 0,01 моляльности и 298,15 К относится к группе неассоциированных (сильных) электролитов; в водном растворе при 2 моляльной концентрации относится уже к группе ионных ассоциатов. А в бензольном растворе, в котором диэлектрическая проницаемость невелика, KCl – типичный слабый электролит.

Наличие самых разнообразных частиц в растворах существенно затрудняет классификацию электролитов. Старое «качественное» деление электролитов на сильные и слабые устарело, поскольку не дает возможности во всех случаях поставить четкую, количественную границу, привести количественную обработку данных.

К неассоциированным (сильным) электролитам относятся: соляная (HCl), серная (H_2SO_4), азотная (HNO_3), бромоводородная (HBr), иодоводородная (HI), хлорная ($HClO_4$) кислоты; растворимые в воде основания, кроме гидроксида аммония (сведения о растворимости оснований приведены в табл. 4 приложения); большинство солей.

К первой группе ассоциированных (слабых) электролитов относятся: угольная (H_2CO_3), сероводородная (H_2S), циановодородная (HCN), уксусная (CH_3COOH), азотистая (HNO_2), сернистая (H_2SO_3) кислоты; все нерастворимые в воде основания и гидроксид аммония, соли катионов, обладающие сильным поляризующим действием на анион, например $HgCl_2$, $Fe(SCN)_3$.

Слабые электролиты в процессе диссоциации подчиняются закону действующих масс. Между ионами и недиссоциированными молекулами устанавливается равновесие, которое характеризуется константой равновесия, называемой константой диссоциации $К_д$ (константой ионизации).

$$KA \leftrightarrows K^+ + A^-;$$

$$К_д = \frac{C_{(K^+)} \quad C_{(A^-)}}{C_{(KA)}}.$$

В табл. 4 приложения приведены константы диссоциации (константы ионизации) некоторых кислот и оснований. Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато:

I. $H_3PO_4 \leftrightarrows H^+ + H_2PO_4^-$; $K_{д1} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$

$H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-}$; $K_{д2} = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$

$HPO_4^{2-} \leftrightarrows H^+ + PO_4^{3-}$; $K_{д3} = 2{,}2 \cdot 10^{-12}$

II. $Pb(OH)_2 \leftrightarrows PbOH^+ + OH^-$; $K_{д1} = 9{,}5 \cdot 10^{-4}$

$PbOH^+ \leftrightarrows Pb^{2+} + OH^-$; $K_{д2} = 3{,}0 \cdot 10^{-8}$

Наибольшей степенью диссоциации характеризуется первая ступень.

Вода – слабый амфотерный электролит, диссоциирующий на ионы H^+ и OH^-

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-.$$

Константа диссоциации воды равна

$$K_д = \frac{C_{(H^+)} \cdot C_{(OH^-)}}{C_{(H_2O)}} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ (при 22 ºС).}$$

Молярная концентрация $C(H_2O)$ равна 55,56 моль/л, откуда ионное произведение воды $K_в = C(H^+) \cdot C(OH^-) = 1{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot 55{,}56 = 10^{-14}$.

Концентрации ионов H^+ и OH^- в нейтральном растворе равны между собой

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

При добавлении к воде кислоты или щелочи ионное равновесие будет смещено влево. Для кислых растворов $C(H^+) > 10^{-7}$, а для щелочных – $C(H^+) < 10^{-7}$. Количественно характер среды раствора определяется водородным показателем pH.

$$pH = -\lg C(H^+).$$

Для нейтральных растворов pH = 7, а для кислых – pH < 7, для щелочных – pH > 7.

У амфотерных гидроксидов (слабых электролитов) тип диссоциации зависит от pH среды. В кислой среде они диссоциируют по основному типу, а в щелочной – по кислотному.

Смещение ионного равновесия, которое приводит к увеличению или уменьшению степени диссоциации слабого электролита, осуществляется по принципу Ле Шателье. Например, введение в раствор одноименного иона, т. е. увеличение концентрации одного из продуктов реакции, приводит к смещению ионного равновесия влево, т. е. в

сторону образования молекул, или уменьшению степени диссоциации электролита. Наоборот, связывание одного из ионов в малодиссоциированное вещество ведет к повышению степени диссоциации электролита.

Сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы. Понятие о константе диссоциации неприменимо к сильным электролитам из-за отсутствия в их растворах молекул, находящихся в равновесии с ионами.

При термодинамическом описании системы неассоциированных (сильных) электролитов вместо концентраций пользуются активностями (α), φ – коэффициентом активности и ионной силой раствора.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы:

Оборудование: пробирки, штатив, микрошпатель, прибор для испытания электрической проводимости, универсальная индикаторная бумага.

Сухие вещества: хлорид аммония, сахар, хлорид натрия, мрамор.

Растворы: хлороводородной кислоты (0,1М и 2н.); уксусной кислоты (0,1М и 2н.); серной кислоты (0,1М и 2н.); гидроксида натрия (0,1М); гидроксида бария (0,02М); фенолфталеина.

Опыт 1. Сравнение электрической проводимости раствора

В прибор для испытания электрической проводимости растворов налейте дистиллированной воды, опустите предварительно промытые дистиллированной водой электроды, включите вилку прибора в электрическую сеть. Загорается ли лампа? Проводит ли вода электрический ток? Внесите в стакан с водой 4–5 микрошпателя измельченного сахара. Является ли проводником раствор сахара? В сухой стакан насыпьте поваренную соль так, чтобы она покрывала дно стакана. Опустите в соль электроды. Проводит ли ток сухая соль? Прилейте в стакан с солью дистиллированной воды и опустите электроды. Что наблюдается?

Исследуйте электрическую проводимость каждого из четырех 0,1М растворов: CH_3COOH, $NH_3 \cdot H_2O$, HCl и NaOH. После каждого испытания выключайте прибор из электрической сети и промывайте электроды дистиллированной водой. Отметьте визуально степень на-

кала лампы. По степени накала лампы сделайте вывод: сильным или слабым электролитом является растворенное в воде вещество.

Сделайте заключение о типах химической связи в исследуемых соединениях. Запишите уравнения диссоциации электролитов.

Опыт 2. Влияние одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита (смещение равновесия диссоциации)

В пробирку налейте разбавленный раствор аммиака и добавьте 2–3 капли фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин приобретает малиновую окраску? Раствор разделите на две части. Одну оставьте для сравнения, а в другую всыпьте немного твердого хлорида аммония и хорошо размешайте. Сравните окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке.

Напишите схему равновесия в растворе аммиака. Объясните изменение цвета раствора, исходя из принципа Ле Шателье и константы диссоциации. Сделайте вывод о влиянии одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита.

Опыт 3. Смещение ионного равновесия

а) Равные объемы двух растворов одинаковой концентрации (уксусной кислоты и аммиака) слейте вместе и испытайте электрическую проводимость. Объясните разницу в степени накала лампы в этом случае и в случае прохождения тока через растворы уксусной кислоты и аммиака, взятые отдельно (Опыт 1). Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции. Сделайте заключение о направлении смещения ионного равновесия.

б) Исследуйте отдельно электрическую проводимость 0,02М раствора серной кислоты и 0,02М раствора гидроксида бария. Затем исследуйте электрическую проводимость 0,02М раствора $Ba(OH)_2$ в присутствии 0,02М раствора H_2SO_4. Для этого в прибор для испытания электрической проводимости растворов поместите раствор $Ba(OH)_2$ и добавьте 2–3 капли раствора фенолфталеина. Раствор H_2SO_4 добавляйте по каплям из пипетки. Наблюдайте за изменением окраски индикатора и степенью накала лампы. Какова электрическая проводимость раствора в момент исчезновения окраски индикатора (в точке эквивалентности)? Что происходит при добавлении к раствору избытка серной кислоты? Объясните наблюдаемые явления. Составь-

те уравнения реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Сделайте заключение о направлении смещения ионного равновесия.

Опыт 4. Сравнение химической активности сильных и слабых кислот

В одну пробирку внесите 3–4 капли 2н. раствора уксусной кислоты, в другую столько же 2н. раствора хлороводородной кислоты. Выберите два приблизительно одинаковых по величине кусочка мрамора бросьте по одному в каждую пробирку. Какой газ выделяется? В какой пробирке процесс идет с большей скоростью? От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? В растворе какой кислоты концентрация водородных ионов больше? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Сделайте вывод об относительной химической активности сильных и слабых кислот.

Опыт 5. Приближенное определение pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги

Для приближенного определения pH раствора пользуются универсальными индикаторами, представляющими собой смесь нескольких индикаторов с различными областями перехода окраски, или универсальной индикаторной бумагой. По прилагаемой к ней цветной шкале устанавливают, при каких значениях pH индикаторная бумага окрашивается в тот или иной цвет.

Стеклянной палочкой перенесите 2–3 капли исследуемых 0,1н. растворов (H_2SO_4, CH_3COOH, $NH_3 \cdot H_2O$, NaOH) на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску еще сырого пятна с цветной шкалой. Сделайте вывод о приближенном значении pH растворов сильных и слабых электролитов одинаковой концентрации.

Контрольные вопросы

1. Проводят ли электрический ток следующие системы: а) сжиженный хлороводород; б) водопроводная вода; в) дождевая вода; г) расплавленный гидроксид натрия?

2. Увеличится или уменьшится концентрация ионов водорода в растворах кислот при введении в них одноименных анионов: а) CH_3COOH; б) HCN; в) HNO_3; г) H_2SO_4?

3. Могут ли концентрации ионов H^+ и OH^- в водных растворах электролитов и неэлектролитов равняться нулю?

4. Присутствие каких анионов наиболее вероятно в растворе ортофосфорной кислоты и чем это объясняется?

5. Покажите как взаимосвязаны pH, pOH, pK.

6. Вычислите концентрацию H^+ и pH среды, если концентрация OH^- -ионов равна: 1) 10^{-8} моль/л; 2) 10^{-2} моль/л.

7. Какова концентрация (моль/л) H^+ и OH^--ионов в растворе, если его pH = 4,3?

8. Вычислите концентрацию OH^--ионов в растворе с pH = 9,4?

9. Как изменяется сила кислот в ряду $HClO$ – $HClO_2$ – $HClO_3$ – $HClO_4$ и чем это объясняется? Сравните константы ионизации кислот.

10. Определите значения pH и pOH 0,023M раствора соляной кислоты.

11. Определите значения pH и pOH 0,002M раствора хлорноватистой кислоты.

Тема 7: НАПРАВЛЕНИЕ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы

Изучение направления ионных реакций в растворах электролитов, реакций гидролиза солей и смещения гидролитического равновесия.

Общие положения

Реакции, протекающие в растворах электролитов, называют ионными. Ионная реакция протекает, если в растворе образуется слабый электролит (в том числе и комплекс), малорастворимое соединение, газ. Ионные реакции могут быть обратимыми и необратимыми. Для определения направления реакции необходимо записать ионно-молекулярное уравнение реакции (слабые электролиты, малорастворимые соединения, газы записываются в уравнениях ионных реакций в молекулярном виде). Равновесие смещается в сторону тех соединений, которые образуют меньше ионов в растворе (с меньшими значениями константы ионизации, ПР, растворимости газов).

В тех случаях, когда малорастворимые вещества, газы, слабые электролиты или комплексы имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, ионное равновесие смещается в сторону наименее растворимых или наименее диссоциированных веществ, т. е. тех соединений, которые образуют меньше ионов в растворе (с меньшими значениями констант ионизации (диссоциации), произведения растворимости, растворимости газов).

К ионным реакциям относятся реакции гидролиза солей. Разложение вещества водой называется гидролизом. Гидролизу подвергаются как ионные, так и ковалентные соединения. Так, ковалентные соединения (карбиды, нитриды, сульфиды и другие) гидролизуются необратимо, соединения, распадающиеся в растворах на ионы (ионные, ковалентные полярные), гидролизуются обратимо. Процесс обменного взаимодействия ионов соли с водой называется **гидролизом солей**. Вследствие связывания ионов соли с ионами воды в малодиссоциирующие соединения (молекулы или ионы) нарушается равновесие диссоциации воды в сторону ее усиления и накопления в растворе ионов H^+ или OH^-. При этом изменяется pH раствора. Гидролиз солей может быть обратимым и необратимым.

Причиной гидролиза соли является наличие в ней ионов слабого электролита: основания или кислоты. Различают гидролиз соли по:

1) катиону (катион слабого основания);
2) аниону (анион слабой кислоты);
3) катиону и аниону (катион и анион слабых электролитов).

Соли, образованные многозарядными катионом или многозарядным анионом, гидролизуются ступенчато с образованием малодиссоциированных гидроксокатионов или гидроанионов. При комнатной температуре, как правило, гидролиз идет по первой ступени. Примеры записи уравнений гидролиза (подчеркнуты ионы, взаимодействующие с водой и являющиеся причиной гидролиза):

1. Гидролиз по катиону:

$$CuSO_4 = \underline{Cu^{2+}} + SO_4^{2-};$$

$$Cu^{2+} + HOH \leftrightarrows CuOH^+ + H^+; \text{ (I ступень гидролиза)}$$

$$2CuSO_4 + 2HOH \leftrightarrows (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4;$$

среда кислая, pH < 7

2. Гидролиз по аниону:

$$K_3PO_4 = 3K^+ + PO_4^{3-};$$

$$PO_4^{3-} + HOH \leftrightarrows HPO_4^{2-} + OH^-; \text{ (I ступень гидролиза)}$$

$$K_3PO_4 + HOH \leftrightarrows K_2HPO_4 + KOH;$$

среда щелочная, pH > 7

3. Гидролиз по катиону и аниону:

$$CH_3COONH_4 = CH_3COO^- + NH_4^+;$$

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + HOH \leftrightarrows CH_3COOH + NH_4OH;$$

$$CH_3COONH_4 + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + NH_4OH.$$

Соли, образованные катионами слабых оснований и слабых кислот (оба иона многозарядные), гидролизуются полностью, необратимо. Поэтому в таблице растворимости для этих солей показан прочерк, т. к. эта соль в растворе не может существовать. Например, при сливании растворов $AlCl_3$ и Na_2S проходит реакция:

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 6NaCl;$$

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Количественной характеристикой гидролиза солей являются степень и константа гидролиза.

Константа гидролиза ($K_г$) – константа равновесия процесса гидролиза.

Например:

$$CN^- + HOH \leftrightarrows HCN + OH^- \ (pH > 7)$$

$$K = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-][H_2O]}; \ K_г = K \cdot [H_2O] = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]};$$

$$[OH^-] = \frac{K_в}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}; \ K_г = \frac{[HCN] \cdot K_в}{[CN^-][H^+]} = \frac{K_в}{K_д}.$$

Степень гидролиза (h) – отношение числа ионов, подвергшихся гидролизу к общему числу ионов в растворе.

Для определения реакции среды при гидролизе кислых солей слабых кислот следует иметь в виду, что анион может подвергаться гидролизу и диссоциировать. Так, в водном растворе $NaHCO_3$ возможен гидролиз:

$$HCO_3^- + HOH \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^-,$$

$$K_г = \frac{K_в}{K_{д1}} = \frac{10^{-14}}{4{,}5 \quad 10^{-7}} = 2{,}2 \quad 10^{-11}.$$

Ион HCO_3^- также может проявлять кислотные свойства:

$$HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-},$$

$$K_{д2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}.$$

$K_г > K_{д2}$ ($2{,}2 \cdot 10^{-8} > 4{,}8 \cdot 10^{-11}$), среда щелочная (pH > 7).

Гидролиз по катиону протекает в тем большей степени, чем слабее отвечающее ему основание, т. е. меньше значение константы диссоциации (ионизации) основания.

Гидролиз по аниону протекает в тем большей степени, чем слабее соответствующая аниону кислота, т. е. меньше значение константы диссоциации (ионизации) кислоты.

Используют несколько подходов к объяснению механизма гидролиза – «поляризационный», «протолитический», и «комплексообразовательный».

Рассмотрим механизм гидролиза хлорида алюминия (соли, образованной катионом слабого основания и анионом сильной кислоты), протекающего по катиону.

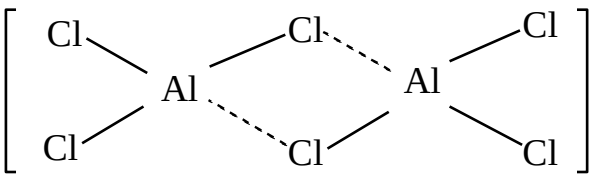
Растворение в воде безводного $AlCl_3$ (Al_2Cl_6) сопровождается гидратацией и одновременно гидролизом. При этом реакция среды оказывается кислой (pH < 7), что свидетельствует о протекании процесса:

$$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrows AlOH^{2+} + H^+,$$

$$AlCl_3 + H_2O \leftrightarrows AlOHCl_2 + HCl.$$

Гидролиз $AlCl_3$ можно рассматривать как результат *поляризационного* взаимодействия гидратированного катиона с гидратной оболочкой, в результате которого изменяется реакция среды раствора.

Взаимодействуя с водой безводный хлорид алюминия Al_2Cl_6 превращается в гидрат. Можно предположить, что тетраэдрическая координация, характерная для Al^{3+} в безводном хлориде



на первом этапе при взаимодействии с водой сменяется октаэдрической координацией – за счет присоединения $2H_2O$; затем ослабляются связи Al–Cl с заменой на связи $Al–OH_2$. Вода в координационной сфере иона Al^{3+} (аквакомплекса) под действием положительного заряда этого иона «поляризуется» приобретает более кислые свойства,

чем вода «свободная», не находящаяся в поле такого сильного поляризатора, каким является ион Al^{3+}. Эта вода диссоциирует в большей степени, чем «свободная». В результате отторжения протона аквакомплекс превращается в аквагидроксокомплекс

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} \leftrightarrows [Al(OH_2)_5OH]^{2+} + H^+.$$

За счет увеличения концентрации ионов H^+ реакция среды становится кислой.

Согласно *протолитической* теории гидролиз солей включает две основные стадии: полную электролитическую диссоциацию соли на ионы (аквакатионы и акваанионы) и последующий протолиз либо анионного основания, либо аквакатионов. В зависимости от донорно-акцепторной активности ионов возможны три случая протолиза:

1. Аквакомплексы катиона и аниона не являются протолитами, т. е. не вступают в протолитическую реакцию с водой (гидролизу не подвергаются).

2. Аквакомплексные катионы вступают в протолитическую реакцию с водой, проявляя кислые свойства

$$[Э^{n+}(H_2O)_m]^{n+} + H_2O \leftrightarrows [Э^{n+}(H_2O)_{m-1}OH^-]^{(n-1)+} + H_3O^+$$

3. Аквакомплексные анионы вступают в протолитическую реакцию с водой, проявляя основные свойства

$$[Э(H_2O)_m]^{n-} + H_2O \leftrightarrows [Э(H_2O)_{m-1}H^+]^{(n-1)-} + [OH \cdot H_2O]^-$$

В растворе соли $AlCl_3$ аквакомплексы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ вступают в реакцию с водой, передавая молекулам воды протон, с образованием H_3O^+-ионов:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + [Al(H_2O)_5OH]^{2+}$$

Реакция среды – кислая, ион $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ является кислотой.

Гидролиз с точки зрения *комплексообразования* представляет собой более старый подход по сравнению с протолитическим. В водном растворе соли $AlCl_3$ находятся четыре вида ионов: Al^{3+}, Cl^-, H^+ и OH^-. Хотя концентрация ионов OH^- мала, ее все же достаточно для комплексообразования с ионами Al^{3+}:

$$Al^{3+} + OH^- \leftrightarrows [AlOH]^{2+}.$$

За счет комплексообразования концентрация OH^--ионов нарушается и равновесие:

$$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-.$$

Для его восстановления новые молекулы воды подвергаются диссоциации, при этом снова повышается величина нестойкости

$K_{нест.}[AlOH]^{2+}$, образуются $[AlOH]^{2+}$ до тех пор пока концентрация OH^--ионов не станет удовлетворять и константе диссоциации воды и константе диссоциации ($K_{нест.}$) моногидроксокомплекса алюминия

$$C(OH^-)_{равн.} = \frac{K_{дисс.}(H_2O)\cdot C(H_2O)}{C(H^+)} = \frac{K_{нест.}[AlOH]^{2+}\cdot C[AlOH]^{2+}}{C(Al^{3+})}$$

Равновесная концентрация OH^--ионов в водном растворе $AlCl_3$ ниже, чем в воде, поскольку H^+-ионы, образующиеся при диссоциации воды, не связываются в какое-либо малодиссоциированное образование и накапливаются в растворе, создавая кислую среду.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы:

Оборудование: пробирки, штатив, микрошпатель.

Сухие вещества: ацетат натрия, карбонат натрия, хлорид аммония, сульфат алюминия, хлорид калия, хлорид олова(II).

Растворы: сульфата алюминия (0,05н.), сульфида натрия (0,05н.), хлороводородной кислоты (2н.), гидроксида натрия (2н.), хлорида аммония (0,1н.), сульфата меди (II) (0,1н.), сульфата никеля (0,1н.), хлорида бария (0,1н.), хлорида цинка (0,1н.).

Опыт 1. Ионные реакции, протекающие практически необратимо и до конца

а) Получение гидроксидов меди(II) и никеля(II).

Для этого возьмите растворы соответствующих солей и раствор щелочи. Раствор щелочи приливайте по каплям к раствору соли до образования заметного количества осадка. Объясните результат опыта и отметьте цвет осадка. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

б) Исходя из соответствующих растворов получите по обменной реакции сульфат бария. Объясните результат опыта и отметьте цвет осадка. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

в) Налейте в пробирку 5 капель 0,5н. раствора хлорида аммония, добавьте 3–5 капель 0,1н. раствора гидроксида натрия и нагрейте (тяга!). Исследуйте выделившейся газ красной лакмусовой бумагой.

Объясните изменение цвета индикатора. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакций.

Опыт 2. Амфотерность гидроксида

Из имеющихся в лаборатории реактивов получите осадок гидроксида цинка, взболтайте полученный осадок и разлейте в две пробирки. В одну из пробирок добавьте раствор соляной кислоты, в другую – раствор гидроксида натрия (избыток). Наблюдайте растворение осадков в обеих пробирках. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения гидроксида цинка и его растворения в растворах кислоты и щелочи (в щелочном растворе образуются комплексные ионы $[Zn(OH)^{2-}]$).

Опыт 3. Реакция среды в растворах солей

В пяти пробирках растворите в 8–10 каплях дистиллированной воды по 2–3 кристаллика следующих солей: ацетата натрия CH_3COONa, карбоната натрия Na_2CO_3, хлорида аммония NH_4Cl, сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и хлорида калия KCl. Определите pH растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Сделайте заключение о реакции среды в растворах взятых солей. Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? По какому иону (катиону или аниону) протекает гидролиз? Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. В случае ступенчатого гидролиза напишите уравнение только для первой ступени. Сделайте общие выводы о реакции среды в растворах не гидролизующихся солей и солей, гидролиз которых протекает: а) по катиону; б) по аниону; в) одновременно по катиону и аниону.

Опыт 4. Необратимый гидролиз

По таблице растворимости (табл. 3) определите соли, не существующие в растворе, т. е. подвергающиеся полному необратимому гидролизу. К 4–5 каплям раствора сульфата алюминия прибавьте такой же объем соли сульфида натрия. Отметьте выделение сероводорода (по запаху). Как доказать, что выпавший осадок является гидроксидом алюминия? Почему не получился сульфид алюминия? Напишите уравнение реакции с учетом полного гидролиза Al_2S_3.

Опыт 5. Смещение гидролитического равновесия

Внесите в пробирку 8–10 капель дистиллированной воды и один микрошпатель кристаллов хлорида олова(II), перемешайте стеклянной палочкой. Образующийся белый осадок представляет собой основную соль SnOHCl. В результате какого процесса получилась эта соль?

Напишите ионно-молекулярное уравнение гидролиза хлорида олова(II). Концентрацию каких ионов в растворе следует увеличить, чтобы подавить гидролиз? Добавьте этих ионов. Растворился ли осадок?

Опыт 6. Влияние нагревания на гидролиз ацетата натрия

К раствору ацетата натрия добавьте 1–2 капли фенолфталеина и нагрейте раствор до кипения. Объясните различие окраски при нагревании и охлаждении раствора.

Контрольные вопросы

1. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций:

1) $Na_2S + FeSO_4 \rightarrow$
2) $Na_2S + HCl \rightarrow$
3) $CH_3COONa + HNO_3 \rightarrow$
4) $H_2SO_4 + KOH \rightarrow$
5) $Pb(NO_3)_2 + NaI \rightarrow$
6) $CaCO_3 + HCl \rightarrow$
7) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow$
8) $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow$
9) $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow$
10) $(CuOH)_2CO_3 + HCl \rightarrow$
11) $K_2[HgCl_4] + K_2S \rightarrow HgS + ...$
12) $Mg(OH)_2 + NH_4Cl \rightarrow$
13) $FeCl_3 + NH_4OH \rightarrow$
14) $KHSO_3 + KOH \rightarrow$

2. Смешивают попарно растворы:

1) $Cu(NO_3)_2$ и Na_2SO_4;
2) $BaCl_2$ и K_2SO_4;
3) KNO_3 и NaCl;

4) $AgNO_3$ и KCl;
5) $Ca(OH)_2$ и HCl;
6) K_2SO_3 и HCl;
7) HCOONa и H_2SO_4;
8) CH_3COOH и NaOH.

В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

3. Составьте молекулярные уравнения к каждому из ионно-молекулярных уравнений реакций:

1) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$;
2) $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$;
3) $H^+ + OH^- = H_2O$;
4) $Fe(OH)_2\downarrow + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$;
5) $Au(OH)_3\downarrow + OH^- = [Au(OH)_4]^-$;
6) $Be(OH)_2\downarrow + 2H^+ + 2H_2O = [Be(H_2O)_4]^{2+}$;
7) $NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$;
8) $HClO + OH^- = ClO^- + H_2O$.

4. Определите реакцию среды растворов, полученных смешиванием 1М растворов следующих реагентов:

1) $HCl + NaOH \rightarrow$
2) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow$
3) $NH_4OH + HCl \rightarrow$
4) $NH_4OH + CH_3COOH \rightarrow$
5) $NH_4OH + HCN \rightarrow$

5. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: $FeSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, Na_2S, $FeCl_3$, $HCOONH_4$, $NaNO_2$, KCN, CH_3COOK, NH_4CN, Na_2SiO_3, $NaHSO_3$, KHS. Какое значение pH (> 7, < 7) имеют растворы этих солей?

6. Напишите выражения для константы гидролиза с участием ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}.

а) Какая зависимость существует между зарядом и размерами катиона и его способностью к гидролизу?

б) Какая существует связь между склонностью катиона к гидролизу и способностью его гидроксида к основной ионизации (сила основания)?

7. Напишите выражения для константы гидролиза по аниону PO_4^{3-} и SiO_4^{4-}.

а) Какая зависимость существует между зарядом и размерами аниона и его склонностью к гидролизу?

б) Какая существует взаимосвязь между склонностью аниона к гидролизу и способностью образованной им кислоты к кислотной ионизации (сила кислоты)?

8. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей Na_2CO_3 и $CuCl_2$.

а) В какую сторону будет смещаться равновесие этих реакций, если к первому раствору прибавить кислоту,
а ко второму щелочь?

б) Как влияет на степень гидролиза солей разбавление растворов?

9. Почему при растворении ряда солей в воде, например $Pb(NO_3)_2$ и $SnCl_2$, раствор подкисляют?

10. Не прибегая к расчету, укажите ту соль, в растворе которой (при T, C_B = const) pH будет больше:

Rb_2SO_3, Pb_2CO_3, $Ba(NO_3)_2$.

11. Не прибегая к расчету, укажите в растворе какой соли (при T, C_B = const) степень гидролиза больше:

$FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$.

12. Составьте уравнения реакций, протекающих при смешивании растворов солей:

1) $FeSO_4$ и K_2SO_3;
2) $CrCl_3$ и Na_2CO_3;
3) $AlCl_3$ и Na_2SO_3;
4) $Cr_2(SO_4)_3$ и Na_2S;
5) $Fe(NO_3)_3$ и Na_2CO_3.

Тема 8. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Цель работы

Изучение процессов, протекающих на электродах в гальванических элементах. Определение направления окислительно-восстановительных процессов.

Общие положения

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, протекающие в электрохимических системах, называ-

ют *электрохимическими процессами*. Их можно разделить на две основные группы:

1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);

2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Простейшая *электрохимическая система* состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Ионным проводником (проводником II рода) служат растворы или расплавы электролитов, а также твердые электролиты. *Электродами* называют проводники, имеющие электронную проводимость (проводники I рода) и находящиеся в контакте с ионным проводником. Для обеспечения работы системы электроды соединяют друг с другом металлическим проводником, называемым внешней цепью электрохимической системы. Электрохимические системы гетерогенны. *Окислительно-восстановительные реакции* в них протекают на поверхности раздела фаз.

На поверхности раздела фаз, например, металлического электрода, устанавливается равновесие

$$M^{n+} + n\bar{e} \leftrightarrow M.$$

При этом металл и электролит оказываются разноименно заряженными и между ними возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* или потенциалом электрода. В зависимости от вида электрода (металлический, газовый, редокси – окислительно-восстановительный и др.) электродный потенциал называют окислительно-восстановительным или редокси-потенциалом, потенциалом сопряженных окислительно-восстановительных пар, окислительным потенциалом и т. д. Для всех видов электродов мы будем пользоваться термином «электродный потенциал». Для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов, так как их абсолютные значения экспериментально определить невозможно.

В качестве электрода сравнения чаще всего используют стандартный водородный электрод, потенциал которого условно принимается равным нулю.

Величина электродного потенциала зависит от природы веществ-участников электродного процесса, от соотношения концентраций (точнее активностей) окисленной и восстановленной форм этих веществ, от температуры, природы растворителя, pH среды и др. Электродный потенциал, возникающий при *стандартных условиях* (актив-

ность – 1 моль/л, давление для газообразных веществ – 101325 Па, температура – 298 К), называют *стандартным электродным потенциалом* (Eº). Значения Eº некоторых окислительно-восстановительных (электрохимических) систем приведены в Приложении. При расчёте E для условий, отличных от стандартных, используют *уравнение Нернста*:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{x}_{окисл.}}{a^{y}_{восст.}}$$

или

$$E = E^{\circ} + \frac{2{,}3RT}{nF} \lg \frac{a^{x}_{окисл.}}{a^{y}_{восст.}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, R = 8,31 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в элементарном электродном процессе; F – число Фарадея, F = 96500 Кл/моль; $a_{окисл.}$ и $a_{восст.}$ – активности (для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций $a \approx c$, в уравнениях активность можно заменить концентрацией) окисленной и восстановительной форм веществ, участвующих в электродном процессе, моль/л; x и y – стехиометрические коэффициенты в уравнении электродного процесса.

Для электродного процесса $M^{n+} + n\bar{e} \leftrightarrow M$ окисленной формой металла являются ионы M^{n+}, а восстановленной атомы M. Следовательно, $a_{окисл.} = [M^{n+}]$, а $a_{восст.} = [M] = const$ (активность атомов в металле при постоянной температуре величина постоянная), тогда, подставляя в уравнение Нернста T = 298 К и соответствующие значения R и F, получаем

$$E_{M^{n+}/M} = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0{,}059}{n} \lg[M^{n+}]. \qquad (*)$$

Величина $E^{\circ}_{M^{n+}/M}$ называется стандартным потенциалом металлического электрода.

Стандартные электродные потенциалы количественно характеризуют окислительную способность окислителя и восстановительную способность восстановителя. Для протекания окислительно-восстановительных реакций должно выполняться условие:

$$E^{o}_{окислителя} > E^{o}_{восстановителя}$$

Окислительная способность проявляется в большей степени у того вещества, которое в роли окислителя при одинаковых условиях имеет более высокое значение Eº. Восстановительная способность

вещества тем выше, чем меньше значение стандартного потенциала полуреакции, где данное вещество является восстановленной формой. Таким образом, при помощи таблицы (см. Приложение) стандартных электродных потенциалов можно составлять уравнения различных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, а также решать вопрос о направлении этих реакций и полноте их протекания.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать ЭДС как разность потенциалов окислительно-восстановительных (редокси) электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором ЭДС положительна. В этом случае $\Delta G < 0$, так как

$$\Delta G^o = -nF\Delta E^o,$$

где ΔG^o – энергия Гиббса, кДж/моль; F – число Фарадея, Кл; ΔE^o – ЭДС, равная $E^o_{окислителя} - E^o_{восстановителя}$, В; n – число передаваемых электронов от восстановителя к окислителю.

Гальванический элемент – это химический источник электрического тока. Действие гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. При этом окисление протекает на аноде, а восстановление – на катоде. Поэтому при работе гальванического элемента электрод с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве катода (заряжен положительно), а электрод с более низким – в качестве анода (заряжен отрицательно).

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой* (ЭДС) элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: стаканчики, подставка с гальванометром к прибору для гальванического элемента, электролитный мостик, цинковые и медные электроды, пробирки, пипетки, стеклянные палочки.

Растворы: сульфат меди (1М), сульфат цинка (1М и 0,0001М), хлорид калия (1М и насыщенный), серная кислота (2н.), соль Мора (2н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5М).

Опыт 1. Составление медно-цинкового элемента

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов – металлов, погруженных в растворы электролитов, последние сообщаются друг с другом обычно через пористую перегородку или электролитный мостик. Схема гальванического элемента показана на рис. 43.

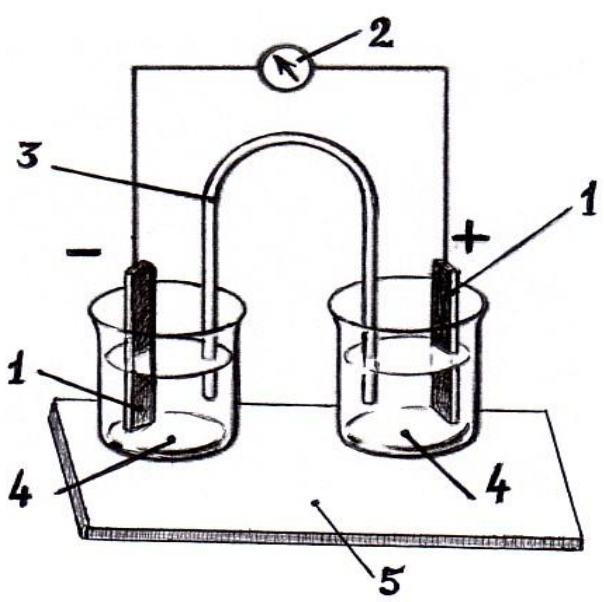


Рис. 43. Схема гальванического элемента:
1 – электроды; 2 – гальванометр; 3 – электролитный мостик;
4 – стаканчики; 5 – подставка

Выполнение опыта. Составьте медно-цинковый элемент. Для этого один из стаканчиков 4 (рис. 42) заполните 1М раствором сульфата цинка ($ZnSO_4$), другой – 1М раствором сульфата меди (II) ($CuSO_4$). Оба стаканчика поставьте в углубления подставки 5. Соедините стаканчики электролитным мостиком 3, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром (желатин). Соедините электроды 1 с гальванометром 2 и опустите в раствор сульфата цинка цинковый электрод, а в раствор сульфата меди (II) – медный. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра, запишите показания гальванометра.

Запись данных опыта. Нарисуйте схему медно-цинкового элемента. На схеме укажите анод, катод и направление движения электронов во внешней цепи и ионов в растворе.

Напишите уравнения электродных процессов (полуреакций окисления и восстановления, протекающих соответственно на аноде

и катоде) и суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Выпишите (см. Приложение, табл. 3) числовые значения стандартных потенциалов цинкового и медного электродов и вычислите ЭДС гальванического элемента. Сравните расчетное значение ЭДС с показанием гальванометра.

Опыт 2. Составление концентрационного гальванического элемента

Гальванический элемент может быть составлен и из электродов, изготовленных из одного и того же материала. Гальванические элементы, составленные из таких электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита различной концентрации, называются *концентрационными*.

Выполнение работы. Наполните стаканчики 4 (рис. 42) растворами сульфата цинка разной концентрации: один стаканчик – 1М $ZnSO_4$, другой – 0,0001М $ZnSO_4$. Соедините стаканчики электролитным мостиком 3. Опустите в каждый стаканчик цинковые электроды 1, соединив последние с гальванометром 2. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра. Запишите показания гальванометра.

Запись данных опыта. Нарисуйте схему концентрационного гальванического элемента. Укажите на схеме анод, катод, концентрации растворов, в которые опущены электроды, и направление движения электронов во внешней цепи.

Напишите уравнения электродных процессов. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов (см. Приложение) и уравнением Нернста для металлического электрода (*), определите потенциал каждого электрода и вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента. Как и в опыте 1, ЭДС концентрационного гальванического элемента равна разности потенциалов составляющих его электродов. Сравните вычисленное значение ЭДС с показанием гальванометра.

Опыт 3. Направление окислительно-восстановительных процессов

Определите направление окислительно-восстановительной реакции:

$$Cu + FeSO_4 \leftrightarrow Fe + CuSO_4.$$

Выполнение опыта. Возьмите две пробирки. В одну из них внесите несколько кусочков металлической меди и добавьте 1 мл раствора $FeSO_4$ (соли Мора). В другую пробирку налейте 1–2 мл раствора медного купороса $CuSO_4$, опустите в него железный гвоздь.

Через 5–10 минут осмотрите поверхность металлов из обеих пробирок, предварительно промыв их небольшим количеством воды. Почему на поверхности железного гвоздя появился красный налет?

Проанализируйте свои наблюдения и сделайте вывод о направлении (прямое или обратное) протекания данной окислительно-восстановительной реакции.

Запись данных опыта. Составьте уравнения полуреакций окисления и восстановления для протекающей окислительно-восстановительной реакции. Рассмотрите данную реакцию как процесс, протекающий при работе гальванического элемента. Выпишите значения соответствующих стандартных электродных потенциалов (см. Приложение, табл. 3) и вычислите ЭДС.

Положительное значение ЭДС свидетельствует о правильности сделанного вывода относительно направления самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции при данных условиях. Отметьте тот факт, что окислителем является окисленная форма той полуреакции (электродного процесса), которая характеризуется более высоким электродным потенциалом, а восстановителем – восстановленная форма полуреакции (электродного процесса), характеризуемой меньшим потенциалом.

Контрольные вопросы

1. Вычислите потенциалы металлов, находящихся в контакте с растворами их солей с заданной активностью, (моль/л) катиона:

а) $Fe/FeSO_4$, $[Fe^{2+}] = 0,01$;

б) $Pb/Pb(NO_3)_2$, $[Pb^{2+}] = 0,1$;

в) $Cr/Cr_2(SO_4)_3$, $[Cr^{3+}] = 0,001$;

г) $Ag/AgNO_3$, $[Ag^{+}] = 0,00001$;

д) $Zn/ZnSO_4$, $[Zn^{2+}] = 0,0001$;

е) $Cu/CuSO_4$, $[Cu^{2+}] = 0,001$;

ж) $Cd/CdCl_2$, $[Cd^{2+}] = 0,01$.

2. Вычислите ЭДС гальванических элементов, представленных ниже схемами в ионной форме:

а) $Mg \mid Mg^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$;
б) $Pb \mid Pb^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$;
в) $Cu \mid Cu^{2+} \parallel Ag^{+} \mid Ag$;
г) $Mn \mid Mn^{2+} \parallel Ni^{2+} \mid Ni$;
д) $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$;
е) $Fe \mid Fe^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$;
ж) $Ni \mid Ni^{2+} \parallel Pd^{2+} \mid Pd$,

если все растворы электролитов одномолярные. Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев?

3. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, состоящего из цинковых электродов, опущенных в раствор $ZnSO_4$ с активностью катиона Zn^{2+} (моль/л):

а) 0,01 и 0,02;
б) 0,3 и 0,4;
в) 0,4 и 0,05;
г) 0,6 и 0,07;
д) 0,8 и 0,09;
е) 0,01 и 0,7;
ж) 0,02 и 0,4.

4. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов.

5. Определите, в каком направлении могут самопроизвольно протекать при стандартных условиях приведенные ниже окислительно-восстановительные реакции:

а) $NaI + Na_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow I_2 + Na_2SO_3 + NaOH$;
б) $HOCl + H_2O_2 \leftrightarrow HCl + O_2 + H_2O$;
в) $H_3PO_4 + HI \leftrightarrow H_3PO_3 + I_2 + H_2O$;
г) $I_2 + Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HIO_3 + HCl$;
д) $SnCl_4 + KI \leftrightarrow SnCl_2 + I_2 + KCl$;
е) $KMnO_4 + KOH \leftrightarrow K_2MnO_4 + O_2 + H_2O$;
ж) $HBr + H_2SO_4 \leftrightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$.

Тема 9:КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы

Изучение процесса коррозии и некоторых методов защиты металлов от коррозии.

Общие положения

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы *окисляются* и образуются термодинамически более устойчивые соединения – оксиды, гидроксиды, соли.

По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия происходит в средах, не проводящих электрический ток. По условиям протекания различают: а) газовую коррозию сухими окислительными газами (кислородом, галогенами, диоксидом серы и др.) при повышенной температуре и б) коррозию в жидких неэлектролитах (бензине, масле и др.). Сущность химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла на окислитель. Примером такого типа процесса коррозии является окисление металлов кислородом по уравнению в общем виде:

$$nM + m/2O_2 = M_nO_m.$$

Электрохимическая коррозия происходит в средах, имеющих ионную проводимость (в растворах электролитов, во влажном воздухе, в почве) и сопровождается возникновением внутри металла электрического тока в результате образования *коррозионных гальванических элементов*. Последние образуются вследствие энергетической неоднородности отдельных участков поверхности металла, дефектов структуры, наличия примесей, контактов разнородных металлов в присутствии электролита, разности температур и т. д.

Движущей силой электрохимической коррозии является разность электродных потенциалов пассивных (катодных) и активных (анодных) участков. При этом происходит анодное окисление металла

$$M - n\bar{e} \rightarrow M^{n+}$$

и катодное восстановление окислителя (Ox)

$$Ox + n\bar{e} \rightarrow Red.$$

Наиболее часто при коррозии наблюдается восстановление водорода в кислой среде (коррозия с водородной деполяризацией)

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$$

или кислорода, растворенного в воде (коррозия с кислородной деполяризацией)

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-.$$

Скорость коррозии зависит от природы металла, строения его поверхности, температуры, свойств внешней среды и других факторов.

Существуют металлы, такие как хром, алюминий, никель, цирконий и др., способные *пассивироваться*, т. е. переходить в состояние повышенной коррозионной устойчивости. Это происходит благодаря образованию на их поверхностях плотных защитных оксидных или иных пленок, имеющих хорошее сцепление с металлом.

Некоторые ионы активируют металл, препятствуя их пассивации. Так, ионы Cl^- способствуют растворению защитных пленок и облегчают переход ионов металла в раствор.

Методы для борьбы с коррозией основаны на

1) изменении свойств агрессивной среды, добавляя в нее небольшие количества веществ – замедлителей коррозии, называемых ***ингибиторами***;

2) изменении свойств корродирующего металла путем легирования, т.е. введения в его состав определенных компонентов (хрома, никеля, вольфрама и др.), вызывающих пассивирование металла;

3) изолировании металла от среды путем создания на его поверхности защитной пленки;

4) применении электрохимической защиты.

В качестве покрытий используют различные материалы: металлические и неметаллические, в частности лаки, краски, пластмассы, фосфатные, нитридные и оксидные пленки. Последние образуют на поверхности металлов при соприкосновении с воздухом или при искусственном оксидировании с использованием сильных окислителей (азотной кислоты, дихромата калия и др.).

Металлические покрытия по характеру защитного действия против коррозии разделяют на ***катодные*** и ***анодные.***

К ***катодным*** относятся покрытия, электродные потенциалы которых в данной среде имеют большие значения, чем потенциал основного металла. В этом случае металл может быть защищен от коррозии лишь при условии целостности покрытия. При повреждении катодного покрытия (или наличии пар) возникает гальванический элемент, в котором основной металл (с меньшим потенциалом) служит анодом и растворяется. Примерами катодных покрытий из стали являются Cu, Ni, Sn, Ag.

Анодные покрытия характеризуются меньшими значениями электродных потенциалов, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали. При обык-

новенной температуре на воздухе на поверхности цинка образуется оксидная пленка, защищающая его от дальнейшего окисления. В растворе электролита анодное покрытие, в частности цинк на железе, растворяется и тем самым защищает от коррозии основной металл, являющийся в возникшей гальванической паре катодом.

К ***электрохимическим методам*** относятся:

а) протекторная защита путем присоединения к конструкции более активного металла (протектора), который является анодом и окисляется;

б) защита за счет извне приложенного тока, для чего металлическое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, становится катодом и не окисляется.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: гальванометр, пробирки, U-образная трубка, графитовые стержни, наждачная бумага, железные гвозди, железо оцинкованное, железо луженное (полоски), алюминий (гранулированный), алюминиевая фольга, уротропин.

Растворы: соляная кислота (0,1н., 2н., плотностью 1,19 г/см^3), серная кислота (2н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5н.), азотная кислота (плотностью 1,4 г/см^3), сульфат меди (II) (0,5н.), хлорид меди (II) (0,5н.).

Опыт 1. Электрохимическая коррозия металлов

1.1. Фиксация процесса электрохимической коррозии

Выполнение опыта. Укрепите U-образную трубку в зажиме штатива и наполните ее на ¾ объема 0,1н. раствором соляной кислоты. Добавьте в трубку несколько капель раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$), который является чувствительным реактивом на ионы Fe^{2+} и дает с ним синее окрашивание.

Вставьте в одно колено трубки графитовый электрод, а в другое железный электрод (или железный гвоздь). Соедините электроды с гальванометром.

Обратите внимание на отклонение стрелки прибора, выделение газа у одного из электродов и посинение раствора у другого электрода.

Запись данных опыта. Объясните наблюдаемые явления, для этого ответьте на следующие вопросы:

а) о чем свидетельствует отклонение стрелки гальванометра?

б) существует ли аналогия между коррозионными процессами и процессами, протекающими при работе гальванического элемента как источника тока?

в) анодом или катодом является корродирующий металл?

г) свидетельствует ли синее окрашивание раствора в присутствии гексацианоферрата (III) калия об окислении железа?

Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

1.2. Взаимодействие цинка с серной кислотой в присутствии других металлов и их солей

Выполнение опыта. Внесите в две пробирки по 5–6 капель 2н. серной кислоты и по кусочку цинка.

В одной пробирке коснитесь кусочка цинка медной проволокой. Как при этом изменяется интенсивность выделения водорода и на каком из металлов он выделяется? Удалите медную проволоку и убедитесь, что интенсивность выделения водорода снова замедляется.

В другую пробирку прибавьте каплю 2н. раствора сульфата меди. Как при этом изменяется интенсивность выделения водорода? Что появилось на поверхности цинка в присутствии сульфата меди?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции взаимодействия цинка с серной кислотой. Объясните, в чем проявляется влияние металлической меди и раствора соли меди на процесс окисления цинка. Какой металл является катодом и анодом при образовании гальванической пары цинка с медью? Какой из металлов при этом подвергается коррозии? Сделайте выводы на основе сравнения электродных потенциалов металлов (см. Приложение).

Опыт 2. Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия

Выполнение работы. В две пробирки поместите по кусочку алюминия. Добавьте в одну из пробирок 5–8 капель 0,5н. раствора сульфата меди, а в другую столько же раствора хлорида меди.

Отметьте различный результат действия растворов солей меди на металлический алюминий. В присутствии какой соли алюминий быстрее покрывается налетом меди?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции восстановления меди алюминием. В выводах сделайте заключение о влиянии хлорид-ионов на состояние оксидной пленки алюминия.

Опыт 3. Защита металлов от коррозии

3.1. Пассивация алюминия

Выполнение работы. В пробирку с 2н. раствором соляной кислоты (5–6 капель) опустите полоску алюминиевой фольги. Наблюдайте выделение водорода. Напишите уравнения реакций.

Удалите алюминий из пробирки, ополосните его водой и опустите на 2–3 мин в сосуд с раствором концентрированной азотной кислоты. После этого ополосните алюминий водой и повторно опустите в пробирку с раствором соляной кислоты.

Запись данных опыта. Выделяется ли водород после взаимодействия алюминия с азотной кислотой? Растворяется ли при этом алюминий? В выводе объясните, что произошло с алюминием после выдержки его в азотной кислоте.

3.2. Анодные и катодные металлические покрытия

Выполнение опыта. В две пробирки налейте на ½ их объёма дистиллированной воды и по 2–3 капли 2н. раствора серной кислоты. В обе пробирки добавьте по 2–3 капли гексацианоферрата (III) калия. Растворы перемешайте стеклянной палочкой.

В одну из пробирок опустите кусочек оцинкованного, а в другую луженого железа (покрытого оловом).

Почему в одной из пробирок через несколько минут появляется синее окрашивание? Для ответа на данный вопрос можно обратиться к описанию и результатам опыта 1. Можно ли систему «основной металл–покрытие» рассматривать как гальванический элемент?

Запись данных опыта. Выпишите значения электродных потенциалов металлов, участвовавших в образовании гальванических пар (см. Приложение). Напишите уравнения электродных реакций, происходящих при коррозии оцинкованного и луженого железа. Укажите, в каком случае покрытие является катодным либо анодным. В выводе отметьте, при использовании какого покрытия его местное разрушение приведет к коррозии основного металла (железа). Когда более рационально применение анодного покрытия, когда – катодного?

3.3. Действие ингибитора на процесс коррозии железа

Выполнение опыта. В две пробирки налейте ¼ объема 2н. раствора серной кислоты и по 1 капле раствора гексацианоферрата (III) калия. В одну из пробирок добавьте один микрошпатель уротропина. Два гвоздика очистите наждачной бумагой и опустите в каждую пробирку.

Путем сравнения интенсивности синей окраски растворов отметьте различную скорость окисления железа в пробирках.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакции взаимодействия железа с серной кислотой и полученного сульфата железа (II) с гексацианоферратом (III) калия. В выводах укажите, какое действие оказал уротропин на скорость коррозии железа.

Контрольные вопросы

1. В чем отличие электрохимической коррозии от химической? Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?

2. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо?

3. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее?

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

5. В каком случае коррозия железа при повреждении покрытия будет происходить быстрее: в случае хромированного железа или никелированного?

6. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Каков состав продуктов коррозии железа?

7. Возможна ли коррозия олова в водном растворе с pH 6 при контакте с воздухом. При каких значениях pH возможна коррозия с выделением водорода?

8. Приведите примеры металлов, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем pH: а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.

9. Приведите пример катодного покрытия для никеля. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в аэрируемом водном растворе и в солянокислой среде при частичном нарушении такого покрытия.

10. Приведите пример анодного покрытия для кадмия. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в сернокислом растворе и во влажном воздухе при частичном нарушении такого покрытия.

11. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

12. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с pH 10 в контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

Тема 10. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Цель работы

Изучение особенностей химических реакций под действием электрического тока.

Общие положения

Электролиз – это совокупность процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. Как в гальваническом элементе, электрод, на котором происходит восстановление частиц вещества, называют ***катодом***, а электрод, на котором происходит окисление, называют ***анодом.*** Но при электролизе катод – это отрицательный полюс, а анод – положительный полюс электролизера.

Если система содержит несколько различных окислителей, то *на катоде* будет восстанавливаться наиболее активный из них, т. е. окисленная форма частиц той электрохимической системы, которой отвечает *наибольшее значение* электродного потенциала.

Аналогично при наличии в системе, подвергающейся электролизу, нескольких восстановителей *на аноде* будет окисляться, восстановленная форма частиц той электрохимической системы, которая характеризуется *наименьшим значением* электродного потенциала.

При первом приближении для решения вопроса о том, какие конкретно вещества получатся на электродах, можно пользоваться величиной стандартных электродных потенциалов (см. Приложение).

При определении природы продуктов электролиза необходимо различать *электролиз растворов* и *электролиз расплавов*; электролиз с *инертными электродами* и электролиз с *активным анодом*.

Электролиз водных растворов имеет ту особенность, что молекулы растворителя воды могут конкурировать с ионами электролита, участвуя в процессах как на катоде, так и аноде. При этом необходимо учитывать потенциалы разложения воды, сильно зависящие, например, от водородного показателя среды pH (см. таблицу).

Электродные потенциалы разложения воды

Вода как окислитель (на катоде)			Вода как восстановитель (на аноде)		
pH	Реакция	E, B	pH	Реакция	E, B
0	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0,0	0	$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$	+1,23
7	$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + OH^-$	–0,41	7	$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$	+0,82
14	$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + OH^-$	–0,83	14	$4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O$	+0,40

Электроды могут быть изготовлены из активного или пассивного материала (графитовые, платиновые). В последнем случае электродный потенциал материала анода выше, чем у частиц раствора, способных окисляться, и металл будет только проводником электронов, а процесс на нем будет протекать как на инертном электроде (нерастворимом).

Если же электродный потенциал металла анода будет меньше, чем у других участников окисления, окисляться (т. е. растворяться) будет сам материал анода. Процессы с растворимым анодом в практике используют, например, для рафинирования металлов (медь, никель и др.).

Количественные соотношения электролиза были установлены Фарадеем и излагаются двумя законами.

I закон Фарадея: масса вещества, претерпевшего превращение на электроде, пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества.

II закон Фарадея: при электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

Для превращения одного эквивалента вещества требуется 96500 кулон электричества (постоянная Фарадея, равная произведению постоянной Авогадро на заряд электрона).

Математически законы Фарадея отражает следующее уравнение:

$$m = \frac{M_э \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса превращенного вещества, г; $M_э$ – молярная масса эквивалента этого вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – время, с; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы:

Приборы: U-образный электролизер, графитовые электроды, выпрямитель, пробирки.

Растворы и реактивы: сульфат натрия (0,5М), сульфат меди (II) (0,5М), иодид калия (0,5М), фенолфталеин, лакмус, крахмал.

Описанные ниже опыты проводят на установке, представленной на рис. 44. Электролизер заполнен рабочим раствором соли на ¾ объема. После каждого опыта электролизер и электроды тщательно промывают проточной водой.

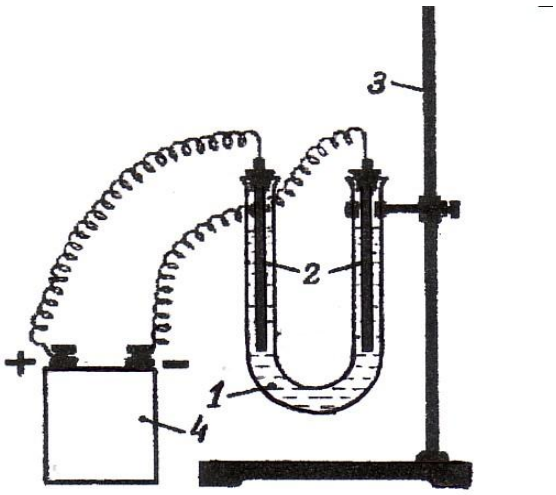


Рис. 44. Прибор для электролиза:
1 – U-образный электролизер, 2 – электроды, 3 – штатив,
4 – источник постоянного тока

Опыт 1. Электролиз раствора сульфата натрия

Выполнение работы. В пробирке смешайте приблизительно ½ объема пробирки раствора сульфата натрия с ¼ объема пробирки раствора лакмуса и смесь перенесите в электролизер. В оба колена электролизера опустите графитовые (инертные) электроды, присоединенные к источнику тока. Пропустите через раствор постоянный электрический ток в течение нескольких минут. Обратите внимание на выделение пузырьков газа на электродах и на изменение окраски раствора.

Запись данных опыта. Для того чтобы объяснить наблюдения, необходимо проанализировать возможные процессы на обоих электродах и определить какие вещества на них получились. Сульфат натрия в водном растворе диссоциирует: $Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{2-}$.

На катоде из двух *возможных процессов восстановления*:

1. $Na^+ + \bar{e} = Na$, $E^o = -2{,}71$ В;
2. $2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-$, $E = -0{,}41$ В (при pH 7),

выбираем тот, которому отвечает *большее значение электродного потенциала*, т. е. процесс *восстановления воды*.

На аноде из двух *возможных процессов окисления*:

1. $2SO_4^{2-} - 2\bar{e} = S_2O_8^{2-}$, $E^o = +2{,}01$ В;
2. $2H_2O - 4\,\bar{e} = O_2 + 4H^+$, $E = +0{,}82$ В (при pH 7),

выбираем тот, которому отвечает *меньшее значение электродного потенциала*, т. е. процесс *окисления воды*.

Таким образом, *на катоде* получили водород, а в катодном пространстве гидроксид натрия; *на аноде* – кислород, а в анодном пространстве – серную кислоту. Это и объясняет наблюдения: выделение пузырьков газа с поверхности обоих электродов и изменение окраски индикатора в обоих коленах электролизера. С ионами соли превращений на электродах не произошло, соль сыграла роль электропроводника, создав электропроводность системы, в которой прошел процесс разложения воды. Суммарно электролиз отражает следующее уравнение:

$$2Na_2SO_4 + 6H_2O = \underbrace{2H_2 + 4NaOH}_{\text{на катоде}} + \underbrace{O_2 + 2H_2SO_4}_{\text{на аноде}}.$$

Опыт 2. Электролиз раствора йодида калия

Выполнение работы. В пробирку на ¾ объема налейте раствор иодида калия (KI), добавьте 3–4 капли фенолфталеина и 5–6 капель крахмального клейстера. Приготовленную бесцветную смесь перенесите в электролизер и опустите в него графитовые электроды. В течение нескольких минут пропустите через раствор электрический ток.

Запись данных опыта. Отметьте изменение цвета раствора в обоих пространствах электролизера. Объясните наблюдения: на присутствие каких частиц указывает малиновая окраска фенолфталеина и темно-синяя крахмала.

Запишите уравнения полуреакций, которые могут протекать на катоде и аноде соответственно. По величинам электродных потенциалов (см. Приложение) определите те, которые реально протекают в данном опыте. В выводе запишите суммарное уравнение электролиза, указав продукты реакции.

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата меди (II)

Выполнение работы. Налейте в электролизер раствор сульфата меди $CuSO_4$. Опустите черные графитовые электроды и пропустите в течение нескольких минут через раствор электрический ток. Наблюдайте, как изменяется цвет раствора, выделяется ли газ на электродах, отметьте появление на поверхности одного из электродов красного налета.

Запись данных опыта. Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и на аноде. Сопоставляя величины электродных потенциалов, определите реальные процессы на электродах и объясните наблюдения. Запишите суммарное уравнение электролиза сульфата меди.

Опыт 4. Электролиз с растворимым анодом

Выполнение работы. Воспользуйтесь системой, приготовленной в предыдущем опыте 3, но осуществите переполюсовку электродов так, чтобы катод, получивший красный налет меди в опыте 3, превратился в анод. Для этого измените присоединение электродов к полюсам источника тока. Пропустите электрический ток через раствор.

Что происходит с медью на аноде? Как изменился цвет анода? Как изменился цвет черного графитового катода?

Запись данных опыта. Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и аноде. Учтите, что в данном опыте число конкурирующих восстановителей на аноде возрастает до трех: H_2O, SO_4^{2-}, Cu. Сравните величины электродных потенциалов для каждого из них, определите реализуемый процесс и сопоставьте с наблюдениями. Сделайте вывод. С какой целью можно использовать процессы электролиза с растворимым анодом?

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнения полуреакций, которые могут протекать на графитовых электродах при электролизе водных растворов указанных ниже веществ, а также суммарное уравнение реально происходящего процесса электролиза:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	$NiCl_2$	NaBr	KOH	$FeSO_4$	CaI_2	H_2SO_4	$CoBr_2$

2. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации катионы?

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	Fe^{2+} Pb^{2+} Ag^{+}	Sn^{2+} Hg^{2+} Ni^{2+}	Bi^{3+} Zn^{2+} Fe^{2+}	Pt^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+}	Sn^{2+} Cu^{2+} Co^{2+}	Pd^{2+} Cd^{2+} Cu^{2+}	Cr^{3+} Zn^{2+} Ag^{+}

Запишите полуреакции катодных процессов.

3. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора:

Вариант	Задание
1	$NiSO_4$, анод из никеля
2	$AgNO_3$, анод из серебра
3	$CrCl_3$, анод из хрома
4	$ZnSO_4$, анод из цинка
5	$CoCl_2$, анод из кобальта
6	$Cd(NO_3)_2$, анод из кадмия
7	$SnCl_2$, анод из олова
8	$Pb(NO_3)_2$, анод из свинца
9	$In_2(SO_4)_3$, анод из индия
10	$MnSO_4$, анод из марганца
11	$Bi(NO_3)_3$, анод из висмута
12	$PdCl_2$, анод из палладия
13	VSO_4, анод из ванадия
14	$FeCl_2$, анод из железа

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ 298 К

Вещество, состояние	$\Delta H°_{f,\,298}$, кДж/моль	$S°_{298}$, Дж/(К·моль)	Вещество, состояние	$\Delta H°_{f,\,298}$, кДж/моль	$S°_{298}$, Дж/(К·моль)
Ag (к)	0	42,7	H_2O (к)	–292,0	39,0
$AgNO_3$ (к)	124,5	140,9	HF (г)	–270,9	173,5
Al (к)	0	28,3	H_2S (г)	–20,2	205,7
Al_2O_3 (к)	–1676,0	50,9	MgO (к)	–601,2	26,9
$Al_2(SO_4)_3$ (к)	–3442,2	239,2	$Mg(AlO_2)_2$(к)	–2315,0	81,0
C(графит)	0	5,7	N_2 (г)	0	191,5
CH_4 (г)	–74,9	186,2	N_2H_4 (г)	95,4	238,4
CO (г)	–110,5	197,5	NH_3 (г)	–46,2	192,5
CO_2 (г)	–393,5	213,7	NH_4Cl (к)	–314,4	94,6
$CaCO_3$ (к)	–1207,1	92,9	NF_3 (г)	–126,0	260,6
CaO (к)	–635,5	39,7	NO (г)	90,3	210,6
$Ca(OH)_2$ (к)	–986,2	83,4	NO_2 (г)	33,5	240,2
Cl_2 (г)	0	222,9	Na^+ (aq)	–239,9	58,9
Cl^- (aq)	–167,2	56,5	NaCl (aq)	–407,1	115,5
Cu (к)	0	33,2	NaOH (aq)	–470,0	48,1
$CuCl_2$ (к)	–215,6	108,1	O_2 (г)	0	205,1
CuO (к)	–162,0	42,6	OH^- (aq)	–230,2	–10,9
Fe (к)	0	27,2	PCl_3 (г)	–287,0	311,7
FeO (к)	–264,8	60,8	PCl_5 (г)	–366,0	364,5
Fe_2O_3 (к)	–822,2	87,4	PbO (к)	–219,3	66,1
H_2 (г)	0	130,5	PbS (к)	–100,4	91,2
H^+ (aq)	0	0	S (ромб.)	0	31,9
HCl (г)	–92,3	186,8	SO_2 (г)	–296,9	248,1
HCl (aq)	–166,9	56,5	SO_3 (г)	–395,8	256,7
H_2O (г)	–241,8	188,7	ZnO (к)	–350,6	43,6
H_2O (ж)	–285,8	70,1	ZnS (к)	–205,4	57,7

Таблица 2

ПЛОТНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ 20 °С

Массовая доля ω, % масс.	Плотность раствора электролита ρ, г/см^3					
	H_2SO_4	NaOH	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$	K_2CO_3	NaCl
2	1,013	1,023	1,005	1,010	1,016	1,013
4	1,027	1,046	1,013	1,022	1,035	1,029
6	1,041	1,069	1,022	1,034	1,054	1,044
8	1,055	1,092	1,030	1,046	1,072	1,058
10	1,069	1,115	1,038	1,057	1,091	1,073
12	1,083	1,137	1,046	1,069	1,110	1,089
14	1,098	1,159	1,055	1,081	1,130	1,104
16	1,113	1,181	1,063	1,092	1,149	1,119
18	1,128	1,203	1,072	1,104	1,170	1,135
20	1,143	1,225	1,081	1,115	1,190	1,151
22	1,158	1,248	1,090	1,126	1,211	1,169
24	1,174	1,268	1,098	1,138	1,232	1,186
26	1,190	1,289	1,107	1,150	1,254	1,203
28	1,206	1,310	1,116	1,161	1,276	
30	1,222	1,331	1,125	1,172	1,298	
32	1,238	1,352	1,134	1,183	1,321	
34	1,255	1,374	1,143	1,194	1,344	
36	1,272	1,395	1,153	1,206	1,367	
38	1,290	1,416	1,163	1,217	1,390	
40	1,308	1,437	1,173	1,228	1,414	
42	1,326	1,458	1,183	1,239	1,438	
44	1,344	1,478	1,193	1,250	1,463	
46	1,362	1,498	1,203	1,261	1,488	
48	1,380	1,519	1,213	1,272	1,514	
50	1,398	1,540	1,223	1,283	1,540	

Таблица 3

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Элемент	Уравнение реакции	φ^0, В
Азот	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0,94
Водород	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,00
Железо	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	–0,44
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
Йод	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,536
Кадмий	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	–0,41
Кислород	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,77
	$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$	+0,88
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,682
Марганец	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,54
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1,67
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
Медь	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,34
Олово	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	–0,14
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,15
Свинец	$PbSO_{4(к)} + 8H^+ + 8e^- = PbS_{(к)} + 4H_2O$	+0,304
Сера	$S + 2e^- = S^{2-}$	–0,508
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 4H_2O$	+0,45
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	+0,36
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	+0,31
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93
Хром	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
Цинк	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	–0,76

Таблица 4

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ ПРИ 298 К

Ионы	Br^-	CH_3COO^-	CN^-	CO_3^{2-}	Cl^-	F^-	I^-	NO_3^-	OH^-	PO_4^{3-}	S^{2-}	SO_4^{2-}
Ag^+	н	м	н	н	н	р	н	р	–	н	н	м
Al^{3+}	р	+	?	–	р	м	р	р	н	н	+	р
Ba^{2+}	р	р	р	н	р	м	р	р	р	н	р	н
Be^{2+}	р	+	?	н*	р	р	р	р	н	н	+	р
Bi^{3+}	+	+	–	–	+	н	н	+	н	н	н	+
Ca^{2+}	р	р	р	н	р	н	р	р	м	н	р	м
Cd^{2+}	р	р	м	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Co^{2+}	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Cr^{3+}	р	+	н	–	р	м	н	р	н	н	н*	р
Cs^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Cu^{2+}	р	р	н	н*	р	р	–	р	н	н	н	р
Fe^{2+}	р	р	н	н	р	м	р	р	н	н	н	н
Fe^{3+}	р	–	н	–	р	н	–	р	н	н	+	р
Ga^{3+}	+	–	–	–	р	н	+	р	н	н	+	р
Hg^{2+}	м	р	р	–	р	+	н	+	–	н	н	+
In^{3+}	р	–	н	–	р	м	р	р	н	н	н	р
K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Li^+	р	р	р	р	р	н	р	р	р	м	р	р
Mg^{2+}	р	р	р	м	р	м	р	р	н	н	н	р
Mn^{2+}	р	р	н	н	р	р	р	р	н	н	н	р
Na^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ni^{2+}	р	р	н	н*	р	р	р	р	н	н	н	р
Pb^{2+}	м	р	н	н*	м	м	м	р	н	н	н	н
Pt^{2+}	н	?	н	–	н	–	н	–	н	–	н	–
Rb^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Sn^{2+}	+	+	–	–	+	р	м	+	н	н	+	+
Zn^{2+}	р	р	н	н*	р	м	р	р	н	н	н	р