

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Составители
Е. В. Черкасова
В. В. Ченская

ХИМИЯ

Методические указания к лабораторным работам

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления
подготовки 18.03.01 Химическая технология
в качестве электронного издания
для использования в учебном процессе

Кемерово 2020

Рецензенты:

Черкасова Т. Г., доктор химических наук, профессор кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Черкасова Елизавета Викторовна

Ченская Валентина Васильевна

Химия: методические указания к лабораторным работам [электронный ресурс] для обучающихся всех специальностей и направлений бакалавриата и всех форм обучения / Е. В. Черкасова, В. В. Ченская; Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева. – Электрон. дан. – Кемерово, 2020.

Методические указания включают перечень и описание лабораторных работ по дисциплине «Химия». К каждой лабораторной работе даны контрольные вопросы, способствующие более полному изучению материала.

© Кузбасский государственный
технический университет имени
Т. Ф. Горбачева, 2020

© Черкасова Е. В., Ченская В. В., 2020

ПЛАН

лабораторных работ по дисциплине «Химия»

№ п/п	Наименование работы
1	Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории.
2	ЛР №1. Классификация и номенклатура неорганических веществ
3	ЛР №2. Измерение термодинамических характеристик химических процессов
4	ЛР №3. Кинетика химических реакций. Химическое равновесие
5	Защита лабораторных работ № 1, 2, 3.
6	ЛР №4. Приготовление растворов заданной концентрации
7	ЛР №5. Свойства растворов электролитов
8	Направление ионных реакций. Гидролиз солей
9	Защита лабораторных работ № 4, 5.
10	ЛР №6. Окислительно-восстановительные реакции
11	Гальванические элементы. Направление окислительно-восстановительных процессов
12	ЛР №7. Электролиз водных растворов [14]
13	Защита лабораторных работ № 6, 7
14	Коррозия металлов
15	ЛР №8. Лёгкие конструкционные материалы.
16	Тяжёлые конструкционные материалы.
17	Защита лабораторной работы № 8.

Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории.

1. 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) условия, при которых производится опыт;
- 2) наблюдения (образование осадка, изменение цвета раствора или осадка, выделение или поглощение теплоты, газообразование и т. д.);
- 3) уравнения происходящих реакций;
- 4) расчеты и выводы.

В случае работы с прибором следует нарисовать его схему.

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.

2. Техника безопасности

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

1. 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).

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

3. Правильно обращайтесь со спиртовкой и другими нагревательными приборами. Помните, как зажигать и гасить пламя спиртовки. Экономьте электроэнергию, спирт.

4. При нагревании жидкости направляйте отверстие пробирки в сторону от себя и соседей, так как жидкость может выплеснуться из пробирки. Не нагревайте пробирку выше уровня жидкости – это может вызвать ее растрескивание.

5. Нагревание пробирки, в которой содержится жидкость, или твердое вещество, или то и другое вместе, начинайте со слабого прогревания всей пробирки (2 – 3 движениями пламени), а затем пламя переместите в то место, где находится вещество. Такой прием уменьшает возможность растрескивания пробирки или выброса жидкости.

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

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 вещества на вкус. Помните: многие вещества ядовиты.

11. При определении вещества по запаху не наклоняйтесь над

горлом сосуда, не вдыхайте пары и газы полной грудью.

12. Запрещается выливать в раковину растворы кислот и щелочей, отходы соединений серебра, свинца, бария, растворы органических веществ и др. Сливайте их только в специальные банки – сливы.

13. 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.

14. В случае порезов и ожогов или других повреждений немедленно сообщите преподавателю.

15. Во время работы соблюдайте осторожность, чистоту рабочего места и тишину. Помните, что невнимательность, поспешность, небрежность могут привести к нарушению правил безопасности, к несчастным случаям.

16. Мытье посуды. Перед началом работы следует проверить ее на чистоту. После окончания работы надо тщательно вымыть посуду и поставить на место. Механические загрязнения удаляйте с помощью ерша или стеклянной палочки с резиновым наконечником. После удаления механических загрязнений посуду промойте водопроводной водой и ополосните дистиллированной водой.

17. Прежде чем приступить к работе, проверьте, все ли необходимое для выполнения опытов имеется на вашем столе. Запрещается брать посуду, реактивы с других столов.

18. Для тушения пожара в химической лаборатории используйте углекислотные огнетушители, песок, воду, листовой асбест, войлок.

19. 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.

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

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 раствором 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 (сода). 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.

3. Оборудование и химическая посуда, применяемые в лабораторной технике

Оборудование

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.

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.

На рис. 1 изображена **спиртовка**. Изучите ее устройство. Диск с трубкой должен плотно прикрывать отверстие резервуара спиртовки: иначе во время работы может воспламениться спирт. Помните: если не пользуетесь спиртовкой, она должна быть закрыта колпачком во избежание испарения спирта через фитиль.

Зажигайте спиртовку только спичкой. Пламя спиртовки гасите только колпачком.

Для того чтобы правильно нагревать, например пробирку, нужно знать *строение* пламени (рис. 2).



Рис. 1. Спиртовка



Рис. 2. Строение пламени

Выясните, какой частью пламени следует пользоваться при нагревании. Заметьте темную часть пламени у фитиля, а по краям и вверху – яркое пламя.

Если внесёте в верхнюю часть пламени лучинку, то она быстро загорается. В нижней части пламени лучинка обугливается только в местах, которые находились по краям пламени (рис. 3).

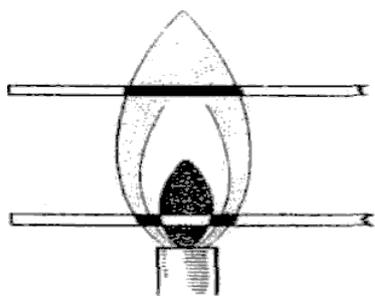


Рис.3. Обугливание лучинки

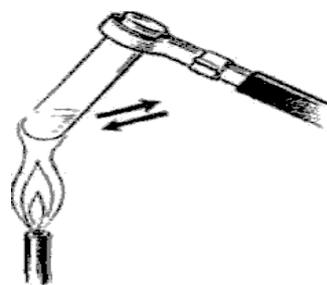


Рис.4. Нагревание пробирки в различных частях пламени с помощью держателя

Таким образом, нагревание необходимо проводить только в

верхней части пламени: оно оптимально горячее (рис. 4).

Нагревательные приборы

В лабораторной практике, кроме спиртовки, в качестве нагревательного прибора используют **электроплитку, песчаную и водяную бани**. На водяных банях реагенты нагревают до температуры, не превышающей 100 °С, на песчаных – до 300 °С.

Металлический штатив

Металлический штатив (рис. 5), служащий для укрепления приборов и пробирок.

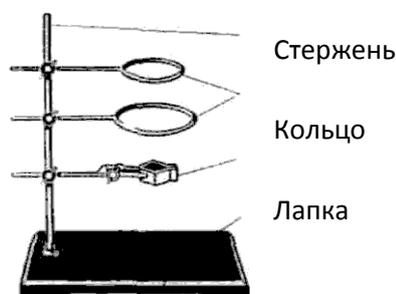


Рис. 5. Металлический штатив

Эксикатор

Эксикатор – прибор, необходимый для медленного высушивания и сохранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха.

При переноске эксикатора обязательно нужно придерживать крышку (рис. 7).

Если в эксикатор ставят горячие тигли, то вследствие нагревания воздуха крышка иногда приподнимается, при этом она может соскользнуть и разбиться. Поэтому, поместив горячий тигель в эксикатор и накрыв его крышкой, некоторое время двигают крышку вправо и влево. При остывании тигля внутри эксикатора создается небольшой вакуум, и крышка держится очень плотно. Чтобы открыть эксикатор, нужно сдвинуть ее в сторону, после чего она легко снимается (рис. 8).



Рис. 7. Положение рук при переноске эксикатора
Рис. 8. Открывание эксикатора

Если в эксикатор ставят горячие тигли, то вследствие нагревания воздуха крышка иногда приподнимается, при этом она может соскользнуть и разбиться. Поэтому, поместив горячий тигель в эксикатор и накрыв его крышкой, некоторое время двигают крышку вправо и влево. При остывании тигля внутри эксикатора создается небольшой вакуум, и крышка держится очень плотно. Чтобы открыть эксикатор, нужно сдвинуть ее в сторону, после чего она легко снимается (рис. 8).

При работе с эксикатором необходимо следить, чтобы притертые части крышки и самого эксикатора всегда были слегка смазаны вазелином или другой смазкой.

Весы и правила взвешивания на технохимических весах

В лабораторной практике пользуются **технохимическими весами**, для аналитических целей (анализа веществ) пользуются специальными более точными весами (точность взвешивания $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ г). Технохимические весы позволяют взвешивать с точностью 10^{-2} г. Технохимические весы (рис. 9) обычно помещают непосредственно в лаборатории. 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 посередине коромысла, ребро ее опирается на колонку.

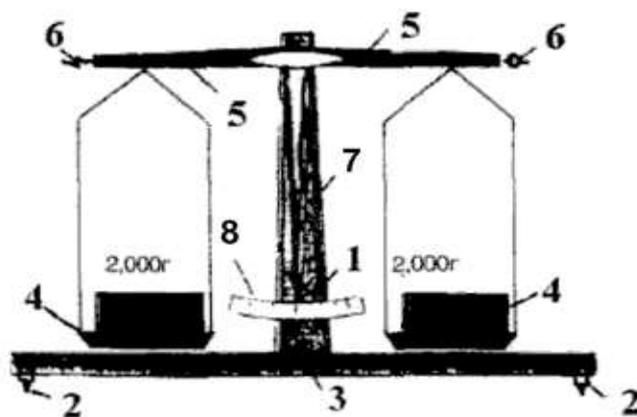


Рис. 9. Технохимические весы: 1 – отвес; 2 – установочные винты; 3 – арретир; 4 – чашки; 5 – коромысло; 6 – регулировочные винты; 7 – стрелка; 8 – шкала

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 уравнивают весы лаборанты. Около весов должна находиться закрепленная за ними коробочка с разновесом и пинцетом.

Правила взвешивания на технохимических весах

1. Весы нельзя переносить с места на место.
2. Обращаться с весами надо 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. Открывать и закрывать арретир всегда следует медленным и плавным движением, а не рывком. При открытом арретире стрелка исправных весов будет все время колебаться. Совершенно 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 поворотных грузиков 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 на весы разновесы и взвешиваемые предметы, а также снимать их с чашек можно только при арретированных весах.

6. Взвешиваемый предмет надо класть на левую чашку весов, а разновесы – на правую и никогда не 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, которую нужно тут же закрывать.

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 пластинами 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 предмета. Вновь приоткрывают арретир, если масса гирьки опять велика, ее снова 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 гири 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.

Тара для взвешивания

При взвешивании на аналитических весах взвешиваемое вещество обязательно должно находиться в какой-либо таре: часовом стекле, стакане, тигле, бюксе (рис. 10), чашке Петри (рис. 11), чашке Коха (рис. 12) или на кальке.



Рис. 10. Бюксы

Рис. 11. Чашки Петри

Рис. 12. Чашки Коха

Посуда

Стекло́нная посуда

Химическая посуда тонко- и толстостенная изготавливается из стекла различных марок. Нагревать можно только тонкостенную посуду.

Пробирки используют обычно для проведения в них качественных реакций.

Стаканы – для приготовления растворов и проведения химических реакций как при комнатной температуре, так и при нагревании. Причем термостойкие стаканы, в которых можно нагревать и кипятить вещества, имеют специальный знак в виде матового кружка.

Колбы плоскодонные – для приготовления и хранения растворов

Колбы круглодонные наиболее часто используют для проведения синтезов.

Воронки предназначены для переливания жидкости.

Часовые стекла используют для накрывания стаканов при проведении синтезов, на них высыпают полученное при синтезе вещество для высушивания на воздухе.

Мерная посуда

Мерной называют посуду, применяемую для измерения объема жидкости.

Мерные цилиндры – стеклянные толстостенные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в

миллилитрах (рис. 13). Они бывают самой разнообразной ёмкости: от 5–10 мл до 1 л и больше. Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления (рис. 14). Иногда встречаются цилиндры, снабженные притертыми пробками. Обычно их применяют при специальных работах.

Пипетки служат для точного отмеривания определенного объема жидкости. Пипетки представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посередине. Нижний конец пипетки слегка оттянут, его диаметр около 1 мм.

Пипетки бывают емкостью от 1 до 100 мл, в верхней части их имеется метка, до которой набирают жидкости. Широко применяют также градуированные пипетки различной емкости, на наружной стенке которых нанесены деления.

Для наполнения пипетки нижний конец ее опускают в жидкость и втягивают последнюю при помощи груши. Проводя засасывание, нужно следить, чтобы кончик пипетки все время находился в жидкости. Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами. Очень полезно указательный палец слегка увлажнить, так как влажный палец более плотно закрывает пипетку.



Рис. 13. Мерные цилиндры:
а – обыкновенный;
б – с притертой пробкой

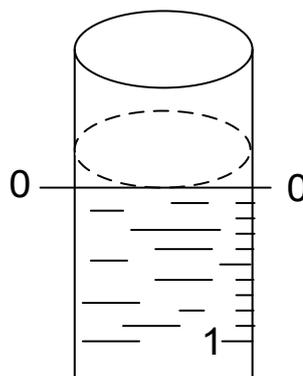


Рис. 14. Определение объема жидкости по низу мениска.

Когда пипетка наполнена, ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость будет медленно вытекать из пипетки; как только нижний мениск жидкости окажется на одном уровне с меткой, палец снова прижимают (рис. 15).

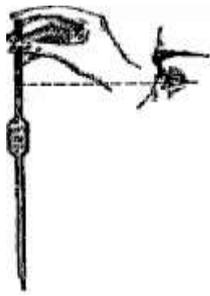


Рис. 15. Положение пипетки при установлении мениска на уровне метки



Рис. 16. Выливание раствора из пипетки

Если на конце пипетки после этого будет висеть капля, ее следует осторожно удалить. Введя пипетку в сосуд, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке сосуда (рис. 16). После того как жидкость вытечет, пипетку держат в течение еще 5 секунд (считая до 5) прислоненной к стенке сосуда, слегка поворачивая вокруг оси, после чего удаляют пипетку, не обращая внимания на оставшуюся в ней жидкость.

Фарфоровая посуда

Ассортимент фарфоровой посуды, применяемой в обычных лабораториях, не так многочислен, как стеклянной. Фарфоровая посуда имеет ряд преимуществ перед стеклянной: она более прочная, не боится сильного нагревания, в нее можно наливать горячие жидкости. Недостатком изделий из фарфора является то, что они тяжелы, непрозрачны и значительно дороже стеклянных.

Наиболее часто в лаборатории применяются:

Стаканы – тех же видов и емкостей, что и стеклянные (рис. 17).

Выпарительные чашки (рис. 18) широко применяются в лабораториях. Они бывают самых разнообразных емкостей, с диаметром от 3–4 до 50 см и больше.

Внутри они обязательно покрыты глазурью. Чашки служат для выпаривания растворов. Хотя фарфоровые чашки можно нагревать и на голом пламени, но при выпаривании следует применять асбестированные сетки или водяные бани, так как нагревание в этом случае равномернее.



Рис. 17. Набор фарфоровых стаканов



Рис. 18. Набор фарфоровых выпарительных чашек

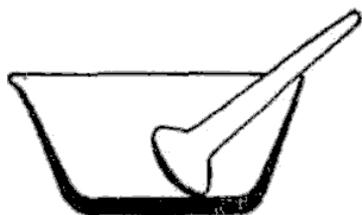


Рис. 19. Ступка с пестиком



Рис. 20. Фарфоровый тигель

Ступки применяют для размельчения твердых веществ (рис. 19).

Тигли (рис. 20) – фарфоровые сосуды с фарфоровыми крышками. В тиглях прокаливают разного рода вещества.

В данных методических указаниях представлены наиболее применимые в лабораторной практике оборудование и химическая посуда.

Не исключена возможность применения и некоторой другой посуды и оборудования, описание которых вы найдете в соответствующей литературе.

4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Москва: Интеграл-Пресс, 2010. – 728 с.

2. Васильева, З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – Ленинград: Химия, 1986. – 288 с.

3. Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ. – Москва: Химия, 1973. – 717 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Классификация и номенклатура неорганических веществ

1. Цель работы

Ознакомиться с номенклатурой неорганических веществ; изучить характерные химические свойства основных классов неорганических соединений.

2. Общие положения

Классификация неорганических веществ

Классификация неорганических веществ и их номенклатура основаны на наиболее простой и постоянной во времени характеристике – *химическом составе*, который показывает атомы элементов, образующих данное вещество, в их числовом соотношении. В настоящее время Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) разработано несколько систем номенклатуры, которые используют, учитывая сложившиеся традиции, как тривиальные названия, так и полусистематические и систематические. Полусистематические названия дают некоторую информацию о соединении, но недостаточную, чтобы представить состав соединений без дополнения этой информации собственными знаниями, например: серная кислота, хлорная кислота, фосфорный ангидрид и т.д. Систематическая номенклатура воспроизводит стехиометрическую формулу в соответствии с общепринятыми правилами, например: серная кислота – H_2SO_4 , фосфорный ангидрид – P_2O_5 . Такая систематизация номенклатуры даёт информацию о составе вещества.

Любая химическая формула построена из символов элементов, предложенных Я. Берцелиусом. 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, V); 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.

Для неорганической химии основное значение имеют следующие номенклатуры: присоединения, координационная и заместительная.

В номенклатуре присоединения состав простых (бинарных) соединений может быть описан последовательным перечислением названий элементов, групп или их производных вместе с числовыми приставками (префиксами), например: Mg-(моно) магний, Hg-(моно)

ртуть, O₃-трикислород, P₄-тетрафосфор, S₈-октасера. При составлении названий веществ обычно применяют русские наименования элементов, например O₂ – диоксиген. По традиции для некоторых элементов в производные термины вводят корни их латинских наименований:

Ag — аргент	H — гидр	Pb — плюмб
As — арсен	Hg — меркур	S — сульф
C — карбон	Mn — манган	Sb — стиб
Cu — купр	N — нитр	Sn — станн
Fe — ферр	Ni — никкол	Si — сил, силик

Например: карбонат, манганат, сульфид, силикат.

Используют следующие числовые приставки, образованные от греческих числительных:

1 — моно	7 — гепта
2 — ди	8 — окта
3 — три	9 — нона
4 — тетра	10 — дека
5 — пента	11 — ундека
6 — гекса	12 — додека

Неопределенное число указывается числовой приставкой n – поли. Для некоторых простых веществ используют также специальные названия, такие как O₃ – озон, P₄ – белый фосфор.

Названия одноатомных катионов и анионов совпадают с названием того элемента, от которого они образованы.

Если катион имеет одну степень окисления, то рациональнее просто указать, что это ион без уточнения его заряда, например:

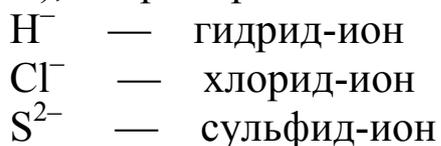
H ⁺ — катион водорода вместо катион водорода (I)
Ba ²⁺ — катион бария вместо катион бария (II)
Al ³⁺ — катион алюминия вместо катион алюминия (III)

Названия одноэлементных многоатомных катионов строят аналогично, но при этом указывают число атомов с помощью числовых приставок, а вместо степени окисления элемента – общий заряд катиона с помощью арабских цифр со знаком + (плюс) после цифры в круглых скобках:

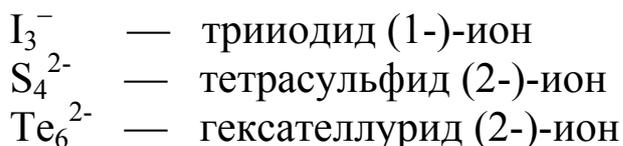
Hg ₂ ²⁺ — катион диртути (2+)
I ₂ ⁺ — катион диiodа (1+)
Bi ₃ ³⁺ — катион тривисмута (3+)

Для катиона O₂⁺ можно использовать также специальное название: O₂⁺ – катион диоксигенила.

Названия одноэлементных одноатомных анионов составляются из корня русского или в некоторых оговоренных выше случаях латинского названия элемента и суффикса **-ид** с добавлением группового слова **-ион** (через дефис), например:



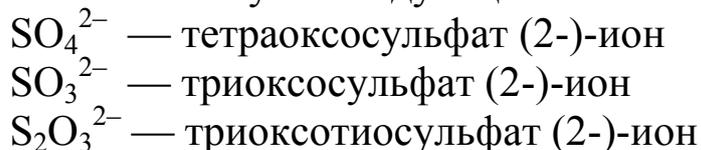
В названии одноэлементных многоатомных анионов указывают число атомов с помощью числовых приставок и общий заряд аниона арабскими цифрами со знаком **-** (минус) после цифры в круглых скобках:



Многоатомные катионы, которые образуются при добавлении к нейтральным молекулам одного или большего числа протонов, называют, добавляя суффикс **-оний** к названию нейтральной молекулы или корню элемента, например: пропаноний $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{H}^+$, фосфоний PH_4^+ .

Для ряда многоэлементных катионов сохраняются тривиальные названия: сульфоний — H_3S^+ , оксоний — H_3O^+ , нитрозил — NO^+ , гидразиний (1+) — N_2H_5^+ , гидразиний (2+) — $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$, пиридиний — $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$; для некоторых из них утверждены систематические названия: NH_4^+ — аммоний, N_2H_5^+ — diaзоний (1+), $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ — diaзоний (2+).

Названия гетероатомных анионов имеют суффикс **-ат**. Для анионов оксокислот используют следующие названия:



Для распространённых анионов можно использовать полусистематические названия: сульфат, тиосульфат, тиоцианат. Для низших степеней окисления элементов разрешены названия гетероатомных анионов с суффиксом **-ит**: NO_2^- — нитрит, SO_3^{2-} — сульфит.

Существуют небольшие группы гетероатомных анионов, названия которых оканчиваются на **-ид**, например:



Названия соединений, состоящих из электроположительной и электроотрицательной составляющих (оксидов, гидроксидов, солей, кислот), образуют тремя способами: с помощью числовых приставок, числа Штока (указывают степень окисления центрального атома) или числа Эвенса-Бассета (указывают заряд иона). 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, например:

ИЮПАК:

Cr_2O_3 — дихром триоксид
хром (III) оксид
хром (3+) оксид

ИЮПАК:

H_3AsO_4 — триводород тетраоксоарсенат
водород тетраоксоарсенат (V)
водород тетраоксоарсенат (3-)

Россия: оксид хрома (III)

оксид хрома (3+)

триоксид дихрома

Россия: тетраоксоарсенат (V)

водорода

тетраоксоарсенат (3-) водорода

тетраоксоарсенат триводорода

Формулы оксидов, оснований, кислот и солей записываются, начиная с электроположительной составляющей, за которой следует электроотрицательная составляющая. Для небольшого числа хорошо известных веществ используют специальные названия:

AsH_3 — арсин

HCN — циановодород

HBr — бромоводород

HCl — хлороводород

HF — фтороводород

HI — иодоводород

NH_3 — азидоводород

H_2O — вода

H_2S — сероводород

NH_3 — аммиак

N_2H_4 — гидразин

NH_2OH — гидроксилламин

Координационная номенклатура была развита для неорганических координационных соединений.

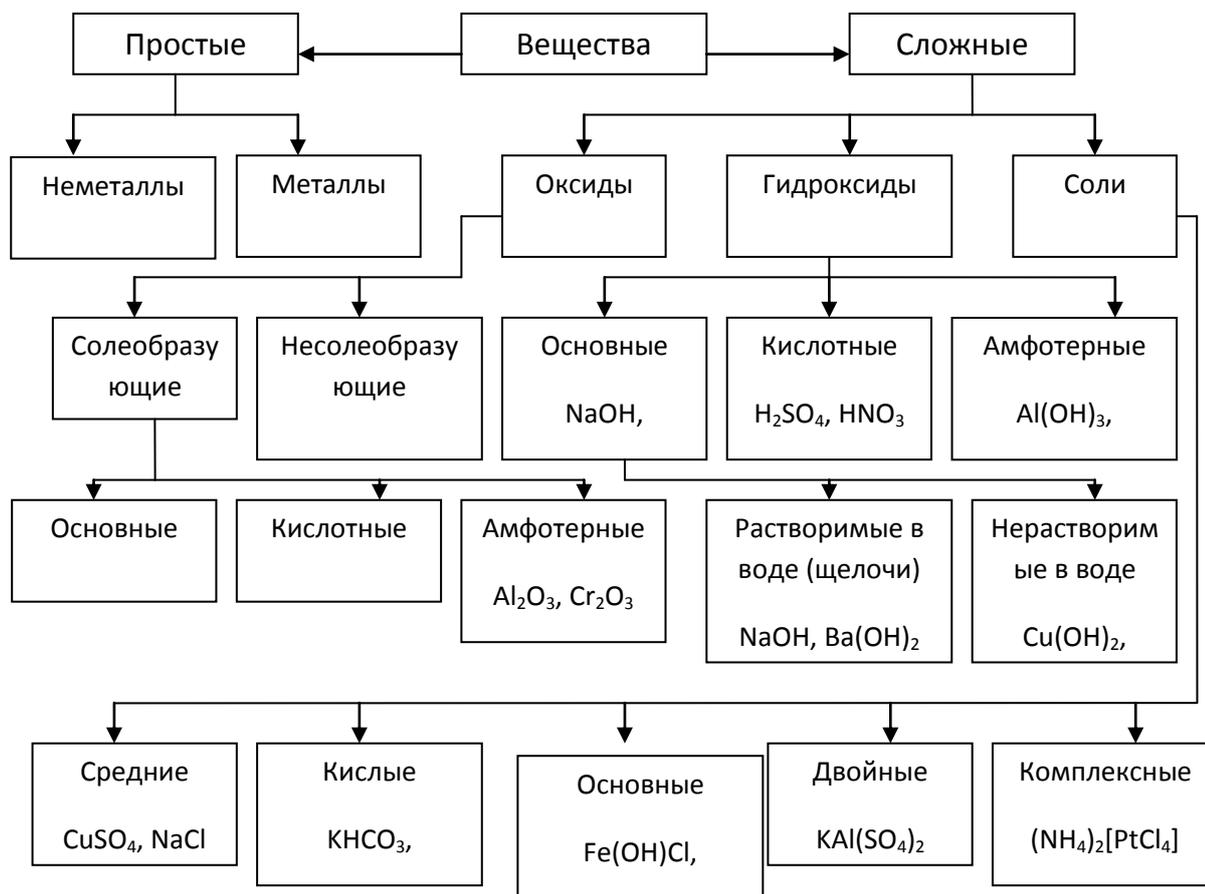
Заместительная номенклатура нашла широкое применение для органических соединений, но она употребляется и в неорганической химии, в частности для соединений, родственных гидридам, в которых водород заменён на радикал, например: $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3\text{P}$ – диметилтрихлорофосфоран.

Классы неорганических соединений

В настоящее время известно более 300 тыс. неорганических соединений. Их можно разделить на четыре важнейших класса: оксиды, основания, кислоты, соли.

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 $n = 1 \div 6$. 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 $SO_2(OH)_2$, $NO_2(OH)$, $CO(OH)_2$.

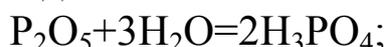
Общая формула – H_xEO_y , где EO_y – кислотный остаток. Кислотные гидроксиды обычно сообщают раствору кислую реакцию среды.

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 – мышьяк-ов-ая кислота, H_2SiO_3 — кремни-ев-ая кислота. При меньшей степени окисления центрального атома название кислот образуется с суффиксом **-ист-**. Например, HNO_2 – азот-ист-ая 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).

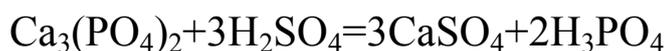
В растворах кислот индикаторы меняют свою окраску, фиолетовый лакмус становится красным, метиловый оранжевый розовым.

Наиболее распространёнными методами получения кислот являются:

гидратация кислотных оксидов



обменная реакция соли с кислотой



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

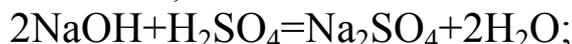
По растворимости в воде различают:

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 синееет, бесцветный фенолфталеин становится малиновым, метиловый оранжевый желтеет.

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



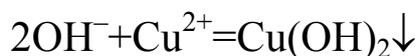
ионно-молекулярное уравнение:



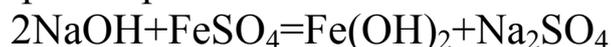
При действии щелочей на растворы солей получаются новая соль и новое основание:



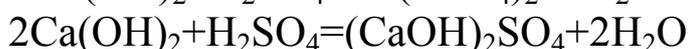
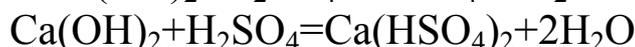
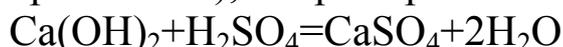
ионно-молекулярное уравнение:



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



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



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

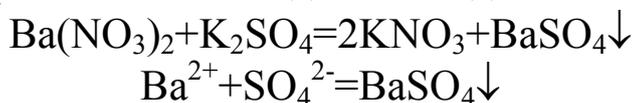
Соли с общей формулой $\text{M}_x(\text{EO}_y)_n$ называют *средними* солями, а соли, содержащие кислотные остатки с незамещенными атомами водорода, – *кислыми* солями. Соли, содержащие в своем составе также гидроксид или (и) оксид-ионы, называют *основными*.

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; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат хрома (III).

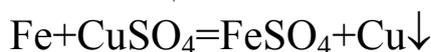
Название кислых солей образуется добавлением к названию аниона приставки гидро-, указывающей на наличие атома водорода, а при необходимости соответствующих числительных, например: NaHSO_3 – гидросульфат натрия, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

Наличие гидроксид-ионов в составе основной соли обозначается приставкой гидроксо- перед названием катиона, например: $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – карбонат гидроксомеди; $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – хлорид дигидроксоалюминия.

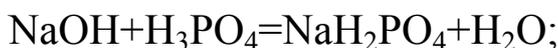
Соли взаимодействуют с кислотами и щелочами. При взаимодействии двух растворимых в воде солей образуются две новые соли, одна из которых может выпасть в осадок:



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



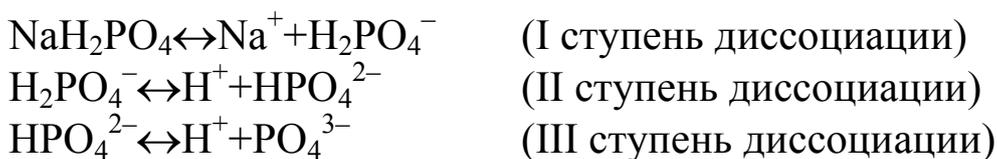
Кислые соли могут быть получены, например: при взаимодействии основания с избытком кислоты:



при взаимодействии средней соли с кислотой:

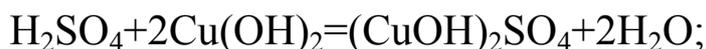


Диссоциация кислых солей в водном растворе протекает ступенчато с образованием катиона металла, катиона водорода и аниона кислотного остатка:



Основные соли получают, например:

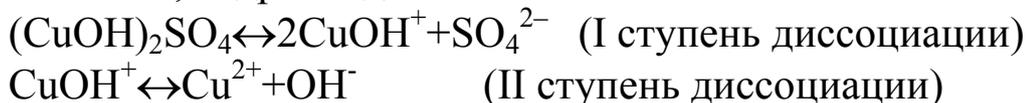
при взаимодействии кислот с избытком основания



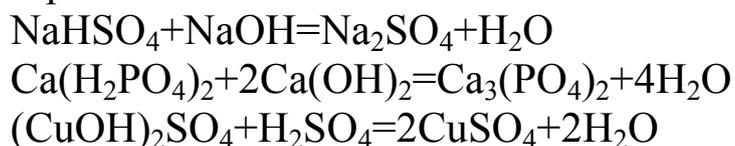
при взаимодействии средней соли с недостатком щелочи



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



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



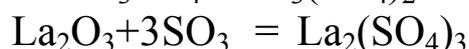
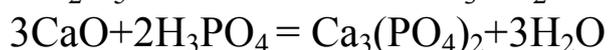
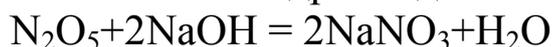
Встречаются также соли, содержащие два различных катиона; их часто называют *двойными* солями, например:

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

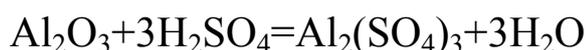
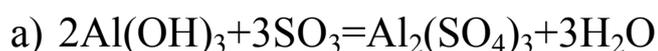
$CaMg(CO_3)_2$ – карбонат магния-кальция.

Оксиды общей формулы E_xO_y 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.

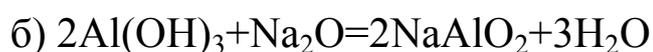
Кислотные и основные оксиды сохраняют солеобразующие свойства соответствующих гидроксидов при взаимодействии с противоположными по свойствам гидроксидами или между собой:



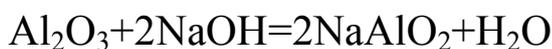
Для гидроксидов и оксидов характерно ещё одно общее химическое свойство – *амфотерность*, заключающаяся в образовании ими двух рядов солей, например для гидроксида и оксида алюминия:



t

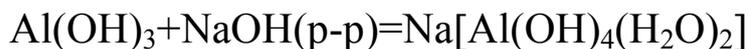


t



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:



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
 HgCl_2 — хлорид ртути (II)

CaC_2 — ацетиленид кальция
 Na_2S — сульфид натрия

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Пробирки, пипетки, стеклянные палочки, спиртовка.

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

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

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

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 0.1 н. раствора хлороводородной кислоты; во вторую – такой же объём раствора гидроксида натрия; в третью – дистиллированной воды. Добавьте в каждую пробирку по 1–3 капли 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.

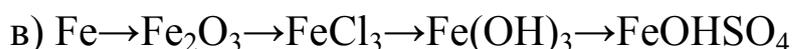
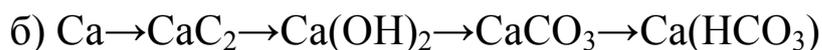
Запись данных опыта. Напишите уравнение протекающей реакции. Какому из полученных веществ принадлежит запах?

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

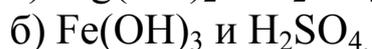
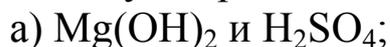
При работе в химической лаборатории строго соблюдайте общие правила работы с кислотами и щелочами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

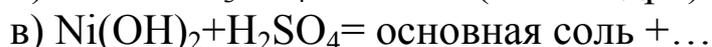
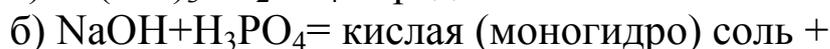
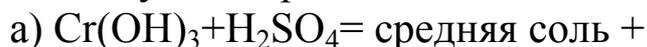
1. Напишите уравнения превращений:



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



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



СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Москва: Интеграл-Пресс, 2010. – 728 с.

2. Васильева, З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – Ленинград: Химия, 1986. – 288 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Измерение термодинамических характеристик химических процессов

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомиться с основными понятиями термодинамики, определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и выполнить индивидуальное задание, выданное преподавателем.

2. 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 .

Энергия, которая заключена в системе (в любом теле независимо от его агрегатного состояния) 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, называется **внутренней энергией U** . 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 $W = p \cdot \Delta V$.

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 (Q_v) идёт на изменение внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U.$$

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

$$Q_T = p \cdot \Delta V.$$

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:

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

Обозначив $H = U + pV$, получим $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, т. е. подводимая теплота (Q_p) 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 ΔH°_{298} :



В основе термохимических расчётов лежит закон Г. И. Гесса: **тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объёме (Q_V) или при постоянном давлении (Q_p), 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 которого ограничены изобарно-

изотермическими ($p, T = \text{const}$) и изохорно-изотермическими ($V, T = \text{const}$) процессами.

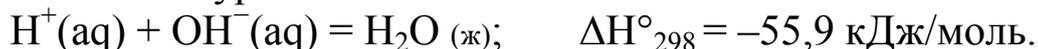
Как следствие из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции $\Delta H_{\text{х.р.}}$ определяют по разности суммы энтальпий образования конечных продуктов и суммы энтальпий образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

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

где $n_{\text{прод.}}$ и $n_{\text{исх.}}$ – количество вещества продуктов и исходных веществ, моль; $\Delta H_{\text{f(прод.)}}$ и $\Delta H_{\text{f(исх.)}}$ – энтальпия образования продуктов и исходных веществ, кДж/моль. Стандартные энтальпии образования веществ $\Delta H_{\text{f,298}}^{\circ}$ приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

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



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 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ 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 реакции 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 ΔS°_{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:

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

где $S_{\text{(прод.)}}$ и $S_{\text{(исх.)}}$ – 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 $p, T = \text{const}$ 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:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_{f(\text{прод.})} - \sum n_{\text{исх.}} \cdot \Delta G_{f(\text{исх.})},$$

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

Если в системе не происходит ни энергетических изменений ($\Delta H = \text{const}$), ни изменения степени беспорядка ($\Delta S = \text{const}$), 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 ($\Delta G_{x.p.}$) и константы химического равновесия (K_p или K_c) выражается уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{x.p.} = \Delta G_{x.p.}^{\circ} + RT \ln K_p \quad \text{или} \quad \Delta G_{x.p.} = \Delta G_{x.p.}^{\circ} + RT \ln K_c;$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

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

Приведённое уравнение позволяет по величине $\Delta G_{x.p.}^{\circ}$ в момент установления равновесия (при $T = \text{const}$ и $\Delta G_{x.p.} = 0$) вычислить K_p или K_c , а затем равновесные парциальные давления или концентрации реагентов.

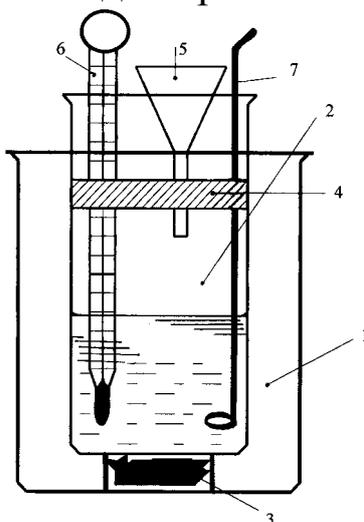
3. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: калориметр, мерные цилиндры на 100 или 200 см³, термометр с ценой деления 0,1 или 0,2 °С.

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

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



Общий вид лабораторного калориметра:

- 1 – внешний стакан; 2 – внутренний стакан (реакционный);
3 – подставка; 4 – крышка; 5 – воронка; 6 – термометр;
7 – мешалка

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Определение энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

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 $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ и запишите в лабораторный журнал ($t_{\text{к}}$). Измерьте температуру раствора щёлочи с той же точностью ($t_{\text{щ}}$).

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 – t_{max} , которую показывает термометр после смешения растворов.

Расчёты проведите в следующем порядке.

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

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

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

$$\Delta t = t_{\text{max}} - t_{\text{нач.}}; \quad t_{\text{нач.}} = (t_{\text{к.}} + t_{\text{щ.}}) / 2,$$

где m_p – масса раствора в реакционном стакане, г; $V_{\text{к.}}$ и $V_{\text{щ.}}$ – объёмы растворов кислоты и щёлочи, см^3 ; $\rho_{\text{к.}}$ и $\rho_{\text{щ.}}$ – плотность растворов кислоты и щёлочи (примите плотность растворов кислоты и щёлочи вследствие низкой концентрации растворённых веществ равной плотности воды ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$)); Δt – разность максимальной и начальной температуры раствора, град; c – удельная теплоёмкость раствора (примите равной теплоёмкости воды $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$).

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 1 н. 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.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Л. Общая химия. – Москва : Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.

2. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Москва : Интеграл-Пресс, 2002. – 240 с.
3. Васильева, З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – Ленинград : Химия, 1986. – 288 с.

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 $\Delta G^{\circ}_{x.p.} > 0$, $\Delta G^{\circ}_{x.p.} < 0$ и $\Delta G^{\circ}_{x.p.} = 0$.
13. По следующим термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими:

1. $C_{(графит)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_2_{(г)}$;	$\Delta H = 132 \text{ кДж}$
2. $CuO_{(к)} + C_{(графит)} = Cu_{(к)} + CO_{(г)}$;	$\Delta H = 46 \text{ кДж}$
3. $CaCO_3_{(к)} = CaO_{(к)} + CO_2_{(г)}$;	$\Delta H = 179 \text{ кДж}$
4. $FeO_{(к)} + CO_{(г)} = Fe_{(к)} + CO_2_{(г)}$;	$\Delta H = -17 \text{ кДж}$

5. $\text{MgO}_{(к)} + \text{Al}_2\text{O}_3_{(к)} = \text{Mg}(\text{AlO}_2)_2_{(к)}$; $\Delta H = -39 \text{ кДж}$
 6. $\text{N}_2\text{H}_4_{(г)} + \text{O}_2_{(г)} = \text{N}_2_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; $\Delta H = -579 \text{ кДж}$
 7. $2\text{Al}_2\text{O}_3_{(к)} + 6\text{SO}_2_{(г)} + 3\text{O}_2_{(г)} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_{(к)}$; $\Delta H = -1750 \text{ кДж}$

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

- $\text{ZnS}_{(к)} + \text{O}_2_{(г)} = \text{ZnO}_{(к)} + \text{SO}_2_{(г)}$;
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_{(к)} = \text{Al}_2\text{O}_3_{(к)} + \text{SO}_3_{(г)}$;
- $\text{AgNO}_3_{(к)} = \text{Ag}_{(к)} + \text{NO}_2_{(г)} + \text{O}_2_{(г)}$;
- $\text{SO}_2_{(г)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{S}_{(ромб.)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$;
- $\text{CuCl}_2_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{CuO}_{(к)} + \text{HCl}_{(г)}$;
- $\text{HF}_{(г)} + \text{N}_2_{(г)} = \text{NF}_3_{(г)} + \text{H}_2_{(г)}$;
- $\text{PbS}_{(к)} + \text{O}_2_{(г)} = \text{PbO}_{(к)} + \text{SO}_2_{(г)}$.

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

- $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_2_{(г)} = \text{CaCO}_3_{(к)}$;
- $4\text{Fe}_{(к)} + 3\text{O}_2_{(г)} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)}$;
- $\text{NH}_3_{(г)} + \text{HCl}_{(г)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(к)}$;
- $\text{CaO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{Ca}(\text{OH})_2_{(к)}$;
- $\text{Al}_2\text{O}_3_{(г)} + 3\text{SO}_3_{(г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_{(к)}$;
- $\text{SO}_2_{(г)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = 3\text{S}_{(ромб.)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$;
- $4\text{NH}_3_{(г)} + 3\text{O}_2_{(г)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2\text{N}_2_{(г)}$.

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

- $\text{CaCO}_3_{(к)} = \text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_2_{(г)}$; 1000 К
- $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)} + 3\text{CO}_{(г)} = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{CO}_2_{(г)}$; 500 К
- $4\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CH}_4_{(г)} + 3\text{CO}_2_{(г)}$; 500 К
- $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)} + 3\text{H}_2_{(г)} = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; 700 К
- $4\text{NH}_3_{(г)} + 5\text{O}_2_{(г)} = 4\text{NO}_{(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; 600 К
- $2\text{SO}_3_{(г)} = 2\text{SO}_2_{(г)} + \text{O}_2_{(г)}$; 500 К
- $\text{PCl}_5_{(г)} = \text{PCl}_3_{(г)} + \text{Cl}_2_{(г)}$; 500 К

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Кинетика химических реакций. Химическое равновесие.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Изучить зависимость скорости химической реакции от различных факторов.
2. Изучить равновесие обратимых реакций и его смещение.

2. ОСНОВНЫЕ 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

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

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:

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

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 $nA + mB \leftrightarrow dC + fD$ скорость равна

$$v = k c_A^n \cdot c_B^m,$$

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 $c_A = c_B = 1$ $v = k$, 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 реакция, но не зависит от концентрации. Константа скорости реакции является важной характеристикой каждого химического процесса.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов; наиболее изучено влияние температуры. С повышением температуры скорость реакции возрастает. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на каждые 10° скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза.

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2^\circ - t_1^\circ}{10}},$$

где v_1 – скорость реакции при температуре t_1° ; v_2 – скорость реакции при температуре t_2° ; 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

$$k = Z \cdot e^{-E_a/R \cdot T},$$

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

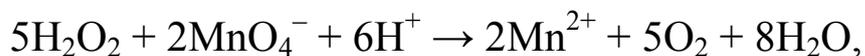
Увеличение скорости реакции с повышением температуры нельзя объяснить только увеличением числа столкновений между молекулами реагирующих веществ. Аррениус впервые высказал предположение, что в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, составляющие часть общего числа молекул.

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*.

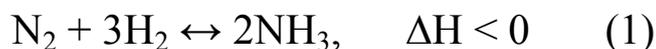
Катализаторами называются вещества, которые, участвуя в процессе, изменяют скорость химической реакции, но остаются неизменными по количеству и химическому составу. Различают два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном* катализе и реагирующие вещества, и катализатор находятся в одной 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:



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:



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* (K), 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 $aA + bB \leftrightarrow cC + eE$:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

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°_{298} уравнением:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -RT \cdot \ln K$$

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, сформулированным в 1884 году:

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 давления 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.

3. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Секундомер, пробирки, микрошпатель, фарфоровая ступка, кристаллический хлорид калия, дистиллированная вода, карбонат кальция (мел); растворы: тиосульфата натрия (1 н.), серной кислоты (2 н.), роданида натрия или роданида аммония (0,5 н., насыщенный),

хлорида железа (III) (0,5 н., насыщенный), сульфата меди (1 н.), соляной кислоты (конц.).

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой

а) Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость гомогенной реакции:

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



Появление опалесценции в растворе от выделившийся свободной серы является признаком окончания реакции.

Выполнение работы. Приготовьте одинаковые объёмы растворов тиосульфата натрия различной концентрации, для чего в три сухие пробирки внесите: в первую 5 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 10 капель воды, во вторую – 10 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 5 капель воды, в третью – 15 капель раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирки осторожно встряхните. Таким образом, концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в моль) будет: в 1-й пробирке c , во второй пробирке – $2c$, в пробирке № 3 – $3c$.

В первую пробирку добавьте одну каплю 2 н. серной кислоты и включите секундомер, измерьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Аналогично повторите опыт для пробирок № 2 и № 3.

Запись данных опыта. Данные опыта занесите в таблицу. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. На оси абсцисс отложите относительные концентрации тиосульфата натрия, на оси ординат – соответствующие им скорости. Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость протекания реакции.

№ пробирки	Число капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель H_2O	Число капель раствора H_2SO_4	Общее число капель	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время течения реакции (число секунд)	Скорость реакции $1/\tau, \text{c}^{-1}$
1	5	10	1	16	c		
2	10	5	1	16	$2c$		
3	15	0	1	16	$3c$		

б) Зависимость скорости химической реакции от температуры

Выполнение работы. В одну пробирку внесите 20 капель раствора тиосульфата натрия, в другую – 10 капель 2 н. раствора серной кислоты. Нагрейте оба раствора на 10–20 °С выше комнатной температуры. Затем, включив секундомер, слейте оба раствора в чистую пробирку. То же самое сделайте с этими растворами без нагревания.

Запись данных опыта. Сравните время прохождения реакции. Где быстрее появилось помутнение? Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

Опыт 2. Влияние величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе:

Растворение карбоната кальция в хлороводородной кислоте

Выполнение работы: Возьмите два небольших примерно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите в фарфоровой ступке в порошок. Полученный порошок поместите в коническую пробирку. Второй кусок мела целиком опустите в другую пробирку. В обе одновременно добавьте одинаковое количество капель (10–20) хлороводородной кислоты плотностью 1,19 г/см³. Отметьте время полного растворения мела в каждом случае.

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

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции

Каталитическое восстановление железа (III)

Выполнение работы. В две пробирки внесите 10 капель 0,5 н. раствора роданида калия или аммония и по 1 капле 0,5 н. раствора хлорида железа (III). Что наблюдаете? В одну из пробирок добавьте 1 каплю 1 н. раствора сульфата меди. В обе пробирки внесите по 10 капель тиосульфата натрия. Наблюдайте различную скорость обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия.

Запись данных опыта. Отметьте все наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакции взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом калия, в результате которого образуется Fe(SCN)₃ красного цвета. В

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



отметьте какую окраску имеет $\text{Fe}(\text{SCN})_2$? Что является катализатором в данном опыте?

Опыт 4. Смещение химического равновесия обратимых реакций

Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия

Выполнение работы. В четыре пробирки внесите по 5–7 капель 0,0025 н. растворов хлорида железа (III) и роданида калия. Растворы размешайте стеклянной палочкой. Одну пробирку с полученным раствором сохраните для сравнения результатов опыта. В остальные добавьте следующие реактивы: в первую – 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю насыщенного раствора роданида калия, в третью – несколько кристалликов хлорида калия. Сравните интенсивность полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

Запись данных опыта. Составьте уравнение соответствующей обратимой реакции и напишите выражение константы равновесия.

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?

2. Какое вещество придаёт раствору красную окраску?

3. Как изменяется интенсивность окраски раствора, и в каком направлении смещается равновесие данной системы при добавлении: а) хлорида железа (III); б) роданида калия; в) хлорида калия?

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите выражение скорости реакций:



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 сместится равновесие следующих обратимых реакций:



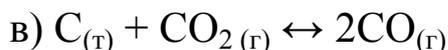
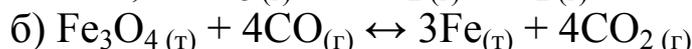
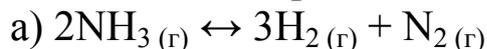
при понижении температуры; при повышении давления?

6. Определите константу равновесия реакции:



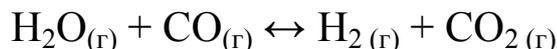
если при температуре порядка 500 °С равновесная смесь содержит: $\text{CO}_2 - 4 \%$; $\text{H}_2 - 64 \%$; $\text{H}_2\text{O} - 16 \%$; $\text{CO} - 16 \%$.

7. Напишите выражения констант равновесия для реакций:



Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?

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



СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой. – Ленинград : Химия, 1990. – 250 с.

2. Васильева, З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – Ленинград: Химия, 1986. – 287 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Приготовление растворов заданной концентрации

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

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

2. 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 в большем количестве. Часто используют жидкие растворы, состоящие из жидкого растворителя (например, воды) и одного или нескольких растворённых 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 растворённого вещества (В) в растворе выражают величиной, называемой *концентрацией*. Существуют несколько способов количественного выражения состава раствора.

1. *Массовая доля вещества*, ω_B показывает, какую часть массы раствора составляет масса растворённого вещества. Массовую долю растворённого вещества определяют как отношение его массы (m_B) к общей массе раствора (m_p), т. е. к сумме масс растворённого вещества и растворителя, например воды (m_{H_2O}):

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p} = \frac{m_B}{m_B + m_{H_2O}} = \frac{m_B}{V_p \cdot \rho_p},$$

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

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

2. Объёмная доля вещества, φ_B – это отношение объёма растворённого вещества (V_B) к общему объёму раствора (V_p):

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_p} = \frac{m_B \cdot \rho_p}{m_p \cdot \rho_B},$$

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

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

3. Мольная доля вещества, χ_B – это отношение количества растворённого вещества (n_B) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе:

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – количество растворителя (воды), (моль); χ_B – величина безразмерная, выраженная в долях.

При умножении χ_B на 100 мольную долю выражают в процентах. Например, запись $\chi_B = 0,1$ (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), C_B показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1 л (1 дм³) раствора. C_B рассчитывают как отношение количества растворённого вещества (n_B) к объёму раствора (V_p):

$$C_B = \frac{n_B}{V_p} = \frac{m_B}{V_p \cdot M_B}, \text{ моль/л,}$$

где M_B – 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), $C_{eq(B)}$ показывает, сколько моль эквивалентов растворённого вещества содержится в 1 л (1 дм³) раствора. $C_{eq(B)}$ рассчитывают как отношение количества эквивалентов вещества $n_{eq(B)}$ к объёму раствора (V_p):

$$C_{eq(B)} = \frac{n_{eq(B)}}{V_p} = \frac{m_B}{V_p \cdot M_{eq(B)}}, \text{ моль/л,}$$

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

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

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

6. Молярная концентрация вещества (молярность), C_m показывает, сколько моль растворённого вещества содержится в 1000 г (1 кг) растворителя. C_m рассчитывают как отношение количества растворённого вещества (n_B) к массе растворителя, например воды (m_{H_2O}):

$$C_m = \frac{n_B}{m_{H_2O}} = \frac{m_B}{M_B \cdot m_{H_2O}}, \text{ моль/кг.}$$

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

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

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

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 теххимических 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.

Растворы имеют большое 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 щелочей определённой концентрации. Наиболее распространёнными являются свинцовые аккумуляторы, содержащие 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.

3. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: набор лабораторных ареометров, набор автомобилиста, термометр, весы теххимические, 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.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 4.1. 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/см³ с погрешностью 0,001 г/см³. Ареометр представляет собой стеклянный резервуар в форме поплавка, заполненный дробью, с вытянутым верхним концом со шкалой, проградуированной в единицах плотности при 20 °С (рис. 1). Для выполнения измерений исследуемый раствор наливают в мерный цилиндр на 100 см³ примерно на $\frac{3}{4}$ 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/м³ с погрешностью 10 кг/м³. Набор состоит из ареометра и устройства для отбора жидкости (рис. 2). Для выполнения измерений в химический стакан на 200 см³ наливают исследуемый раствор примерно на $\frac{3}{4}$ 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/м³)

электролита при 20 °С. По окончании эксперимента части прибора, контактировавшие с электролитом, промывают водой. Раствор электролита переливают в склянку.

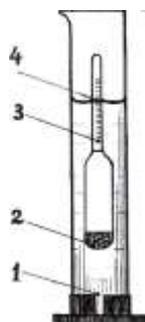


Рис. 1. Определение плотности раствора ареометром:
1 – цилиндр; 2 – ареометр; 3 – шкала ареометра; 4 – мениск жидкости и деление шкалы, соответствующее плотности

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.

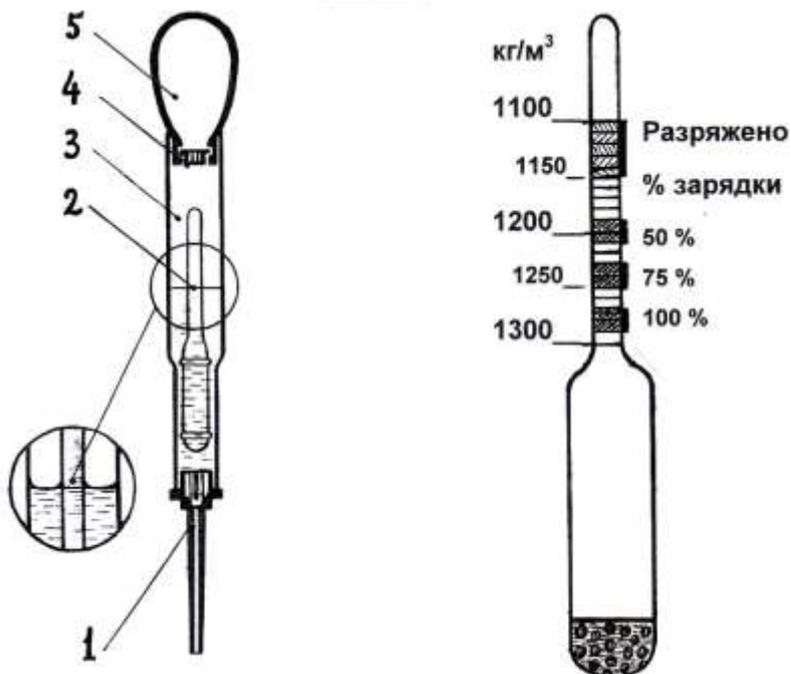


Рис. 2. Комплектность набора автомобилиста и общий вид ареометра для сернокислотного аккумулятора: 1 – пробка; 2 – ареометр; 3 – пипетка; 4 – заглушка; 5 – баллон

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

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

где ρ_x , ρ_1 и ρ_2 – измеренное значение, ближайшее наименьшее и наибольшее табличные значения плотности, г/см³; $\omega_{\text{B}(x)}$, $\omega_{\text{B}(1)}$ и $\omega_{\text{B}(2)}$ – массовая доля раствора, соответствующая значению плотности, % масс.

Опыт 4.2. Приготовление раствора заданной концентрации разбавлением концентрированного раствора

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории растворов электролитов и воды приготовьте V_{P} см³ раствора электролита концентрации $\omega_{\text{B}(x)}$.

Для выполнения эксперимента необходимо измерить плотность имеющегося раствора ρ_2 и вычислить его концентрацию $\omega_{\text{B}(2)}$, выписать из приложения значение плотности ρ_x , соответствующее заданной концентрации $\omega_{\text{B}(x)}$. Плотность воды $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ принять равной 1 г/см³, а содержание растворённого вещества в воде $\omega_{\text{B}(1)} = 0$. Пример расчёта приведён в приложении (пример 1).

Отмерьте мерным цилиндром вычисленные объёмы раствора электролита $V_{\text{P}(2)}$ и воды $V_{\text{H}_2\text{O}}$, смешайте в стакане и определите плотность полученного раствора с помощью набора ареометров или набора автомобилиста. Установите расхождение концентрации приготовленного раствора с заданной.

Опыт 4.3. Приготовление раствора заданной концентрации смешением концентрированного и разбавленного растворов

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории растворов электролитов с большей $\omega_{\text{B}(2)}$ и меньшей $\omega_{\text{B}(1)}$ концентрациями приготовьте V_{P} см³ раствора электролита промежуточной концентрации $\omega_{\text{B}(x)}$.

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

Отмерьте мерным цилиндром вычисленные объёмы растворов электролитов $V_{P(2)}$ и $V_{P(1)}$, смешайте в стакане и определите плотность полученного раствора с помощью набора ареометров или набора автомобилиста. Установите расхождение концентрации приготовленного раствора с заданной.

Опыт 4.4. Приготовление раствора заданной концентрации растворением твёрдого вещества

По заданию преподавателя из имеющихся в лаборатории кристаллических веществ и воды приготовьте V_P см³ раствора электролита с концентрацией ω_B .

Для выполнения эксперимента необходимо выписать из приложения значение плотности ρ_X , соответствующее заданной концентрации ω_B , вычислить общую массу раствора m_P , массу кристаллического вещества m_B и объём воды V_{H_2O} . Пример расчёта приведён в приложении (пример 3).

Мерным цилиндром отмерьте требуемое количество растворителя V_{H_2O} и перелейте в химический стакан. Возьмите навеску вещества m_B на теххимических 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.

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении работы необходимо строго соблюдать общие правила работы в химической лаборатории, изложенные в инструкции по технике безопасности.

Используемые в работе кристаллические соединения не представляют опасности для работающих при соблюдении всех требований безопасности. Наибольшую осторожность следует соблюдать при работе с водными растворами серной кислоты и гидроксида натрия. В концентрированном виде эти вещества представляют собой едкие, маслянистые, тяжёлые жидкости, при попадании на кожу вызывают химический и термический ожоги.

Разбавление концентрированных растворов кислот и щелочей сопровождается заметным выделением теплоты, поэтому в процессе приготовления растворов следует приливать более концентрированный раствор в сосуд с растворителем (водой) или менее концентрированным

раствором, кристаллические вещества растворять порциями в отмеренном объёме растворителя.

К выполнению работы студенты приступают после получения допуска у преподавателя. По окончании эксперимента стеклянные приборы и химическую посуду споласкивают водопроводной водой, ареометры вытирают фильтровальной бумагой и помещают в футляр, использованные реактивы сливают в склянки для слива в соответствии с маркировкой.

6. 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, растворением 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\rho = 1,840 \text{ г/см}^3$) 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 1 М 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.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лидин, Р. А. Задачи по общей и неорганической химии / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – Москва : Владос, 2004. – 383 с.

2. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии / З. Е. Гольбрайх, Е. И. Маслов. – Москва : Астрель, 2004. – 383 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Плотность водных растворов электролитов при 20 °С

Массовая доля, ω, % масс.	Плотность раствора электролита, ρ, г/см ³					
	H₂SO₄	NaOH	NH₄NO₃	(NH₄)₂SO₄	K₂CO₃	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	

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 приготавливаемому растворам, соответственно. В качестве «чистого растворителя» в примерах рассмотрена вода, поэтому использован индекс « 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 приготавливаемого раствора:

$$\rho_2 = 1,398 \text{ г/см}^3, \rho_x = 1,222 \text{ г/см}^3, \rho_1 = \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3;$$

$$m_{p(x)} = V_{p(x)} \cdot \rho_x = 100 \cdot 1,222 = 122,2 \text{ г.}$$

Масса серной кислоты в этом растворе составит:

$$m_{v(x)} = m_{p(x)} \cdot \omega_{v(x)} = 122,2 \cdot 0,30 = 36,7 \text{ г.}$$

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

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

что с учётом плотности раствора составит:

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

Тогда растворителя (воды) потребуется:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{p(x)} - m_{p(2)} = 122,2 - 73,4 = 48,8 \text{ г или } 48,8 \text{ см}^3.$$

Следовательно, для приготовления 100 см^3 30%-го раствора серной кислоты необходимо отмерить мерным цилиндром $52,5 \text{ см}^3$ 50%-го раствора и $48,8 \text{ см}^3$ 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:

$$m_{p(x)} = m_{H_2O} + m_{H_2SO_4} = (48,8 + 36,7) + 36,7 = 122,2 \text{ г.}$$

Пример 2. Приготовить 100 см³ 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):

$$m_{B(x)} = m_{B(1)} + m_{B(2)} ; \quad (1)$$

$$m_{p(x)} = m_{p(1)} + m_{p(2)} . \quad (2)$$

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

$$V_{p(x)} \cdot \rho_x \cdot \omega_{B(x)} = V_{p(1)} \cdot \rho_1 \cdot \omega_{B(1)} + V_{p(2)} \cdot \rho_2 \cdot \omega_{B(2)} ;$$

$$V_{p(x)} \cdot \rho_x = V_{p(1)} \cdot \rho_1 + V_{p(2)} \cdot \rho_2 .$$

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

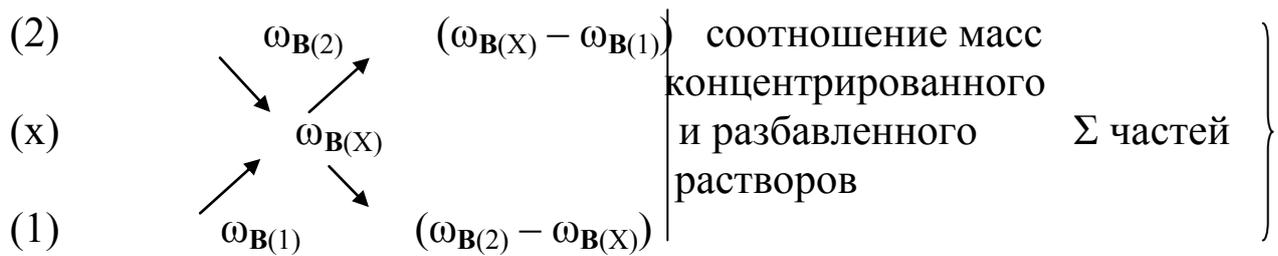
$$\rho_2 = 1,398 \text{ г/см}^3, \rho_x = 1,222 \text{ г/см}^3, \rho_1 = 1,143 \text{ г/см}^3 ;$$

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

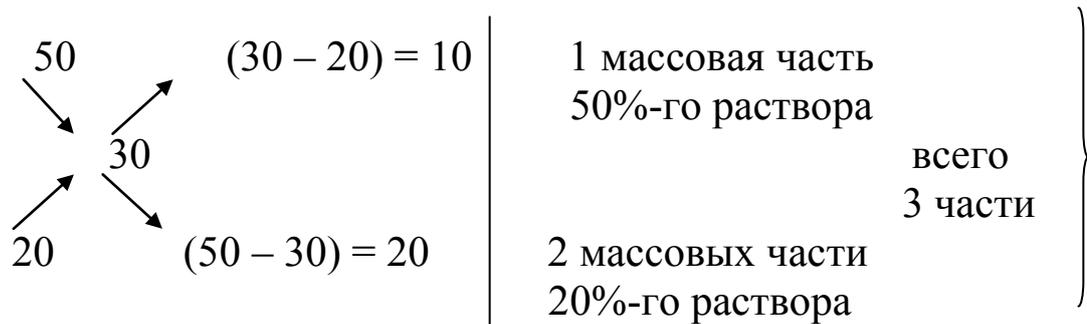
Решим систему уравнений с двумя неизвестными и определим объёмы исходных растворов: $V_{p(1)} = 71,3 \text{ см}^3$; $V_{p(2)} = 29,1 \text{ см}^3$.

Метод, использующий правило смешения –
«правило креста»

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



Для рассматриваемого примера:



Так как масса приготавливаемого раствора равна

$$m_{p(X)} = V_{p(X)} \cdot \rho_X = 100 \cdot 1,222 = 122,2 \text{ г},$$

то исходных растворов потребуется:

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

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

Тогда объёмы исходных растворов составят:

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

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

Следовательно, для приготовления 100 см^3 30%-го раствора серной кислоты необходимо отмерить мерным цилиндром $29,1 \text{ см}^3$ 50%-го раствора и $71,3 \text{ см}^3$ 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.

А р и ф м е т и ч е с к и й м е т о д

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

$$\omega_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{в}}}{V_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{р}}};$$

$$m_{\text{р}} = V_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{р}};$$

$$m_{\text{в}} = V_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{р}} \cdot \omega_{\text{в}}.$$

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

$$\rho_{\text{р}} = 1,151 \text{ г/см}^3;$$

$$m_{\text{р}} = 100 \cdot 1,151 = 115,1 \text{ г};$$

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

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р}} - m_{\text{в}} = 115,1 - 23 = 92,1 \text{ г или } 92,1 \text{ см}^3.$$

Следовательно, для приготовления 100 см³ 20%-го раствора хлорида натрия необходимо взять навеску кристаллического хлорида натрия массой 23 г на теххимических весах, отмерить мерным цилиндром 92,1 см³ воды и растворить соль в воде при перемешивании.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Свойства растворов электролитов.

Направление ионных реакций. Гидролиз солей.

5.1. Свойства растворов электролитов

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение свойств электролитов и ионных равновесий в водных растворах.

2. 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 (КА) можно выразить уравнением



или условно



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 гидратации, 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 квадрупольей (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 квадрупольи K_2Cl_2 и другие ассоциаты, а также сольваты ионных ассоциатов. Природа связи между гидратированными ионами в ионных парах, ионных тройниках, ионных квадрупольях – 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.

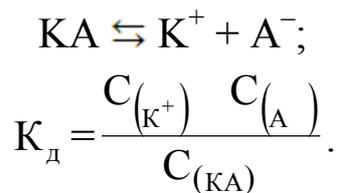
При современной классификации один и тот же электролит может относиться к разным группам в зависимости от вида растворителя, от концентрации раствора и от температуры. Поэтому тот же KCl может относиться к разным группам электролитов. Например, KCl в водном растворе при концентрации 0,01 моляльности 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.

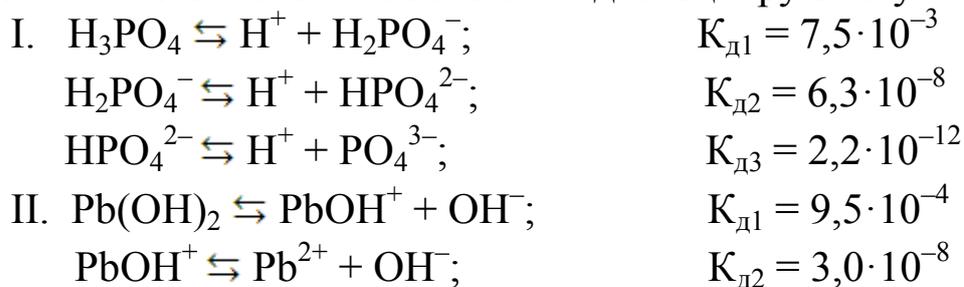
К неассоциированным (сильным) электролитам относятся: соляная (HCl), серная (H₂SO₄), азотная (HNO₃), бромоводородная (HBr), иодоводородная (HI), хлорная (HClO₄) кислоты; растворимые в воде основания, кроме гидроксида аммония (сведения о растворимости оснований приведены в табл. 1 приложения); большинство солей.

К первой группе ассоциированных (слабых) электролитов относятся: угольная (H₂CO₃), сероводородная (H₂S), циановодородная (HCN), уксусная (CH₃COOH), азотистая (HNO₂), сернистая (H₂SO₃) кислоты; все нерастворимые в воде основания и гидроксид аммония, соли катионов, обладающие сильным поляризующим действием на анион, например HgCl₂, 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 K_д (константой ионизации).



В табл. 1 приложения приведены константы диссоциации (константы ионизации) некоторых кислот и оснований. Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



Наибольшей степенью диссоциации характеризуется первая степень.

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



Константа диссоциации воды равна

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

Молярная концентрация $C(\text{H}_2\text{O})$ равна 55,56 моль/л, откуда ионное произведение воды $K_{\text{в}} = C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = 1,8 \cdot 10^{-6} \cdot 55,56 = 10^{-14}$.

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

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

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

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

Для нейтральных растворов $\text{pH} = 7$, а для кислых – $\text{pH} < 7$, для щелочных – $\text{pH} > 7$.

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.

3. 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.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

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 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HCl и NaOH . После каждого испытания выключайте прибор из электрической сети и промывайте электроды дистиллированной водой. Отметьте визуально степень накала 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 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,02М раствора H_2SO_4 . Для этого в прибор для испытания электрической проводимости растворов поместите раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 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. Составьте 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 рН раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги

Для приближенного определения рН 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 рН индикаторная бумага окрашивается в тот или иной цвет.

Стеклянной палочкой перенесите 2–3 капли исследуемых 0,1н. растворов (H_2SO_4 , CH_3COOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH) на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску еще сырого пятна с цветной шкалой. Сделайте вывод о приближенном значении рН растворов сильных и слабых электролитов одинаковой концентрации.

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении опытов 1 и 3 во избежание поражения электрическим током нельзя соприкасаться с электродами. Менять растворы можно только при отключении от сети прибора.

6. 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 рН, рОН, рК.

6. Вычислите концентрацию H^+ и рН 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 рН = 4,3?

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

9. Как изменяется сила кислот в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ и чем это объясняется? Сравните константы ионизации кислот.

10. Определите значения рН и рОН 0,023М раствора соляной кислоты.

11. Определите значения рН и рОН 0,002М раствора хлорноватистой кислоты.

5.2. НАПРАВЛЕНИЕ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

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

2. 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

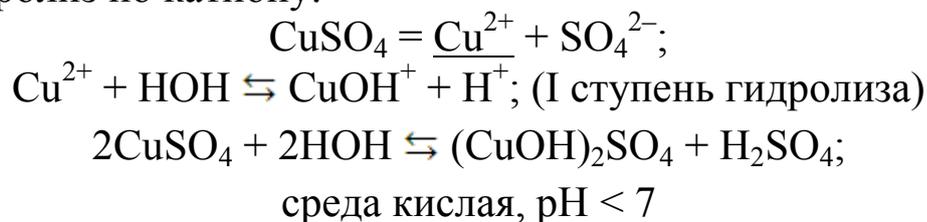
растворе ионов H^+ или OH^- . При этом изменяется pH раствора. Гидролиз солей может быть обратимым и необратимым.

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

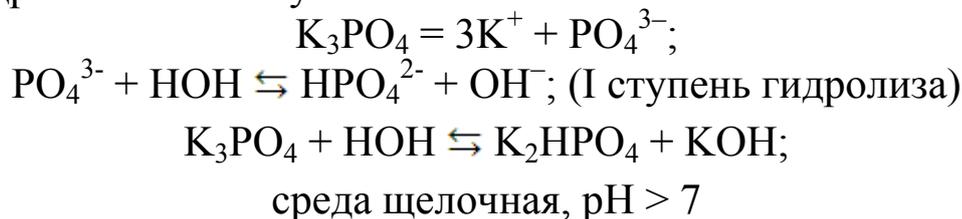
- 1) катиону (катион слабого основания);
- 2) аниону (анион слабой кислоты);
- 3) катиону и аниону (катион и анион слабых электролитов).

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):

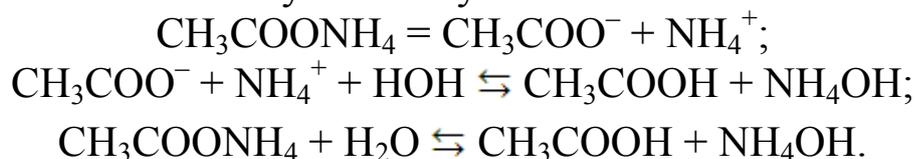
1. Гидролиз по катиону:



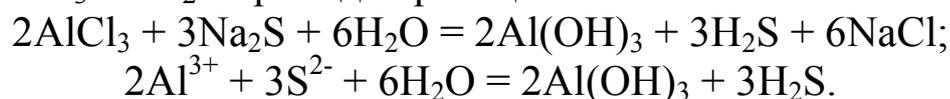
2. Гидролиз по аниону:



3. Гидролиз по катиону и аниону:



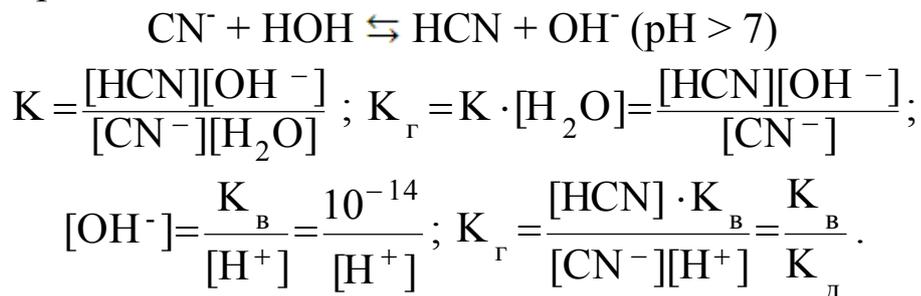
Соли, образованные катионами слабых оснований и слабыми кислот (оба иона многозарядные), гидролизуются полностью, необратимо. Поэтому в таблице растворимости для этих солей показан прочерк, т. к. эта соль в растворе не может существовать. Например, при сливании растворов AlCl_3 и Na_2S проходит реакция:



Количественной характеристикой гидролиза солей являются степень и константа гидролиза.

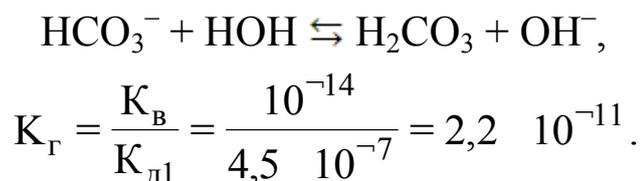
Константа гидролиза (K_r) – константа равновесия процесса гидролиза.

Например:

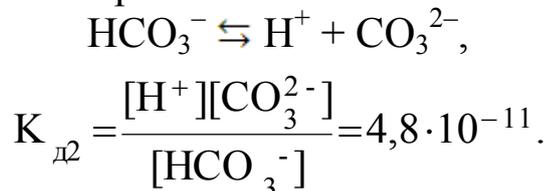


Степень гидролиза (h) – отношение числа ионов, подвергшихся гидролизу к общему числу ионов в растворе.

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:



Ион HCO_3^- также может проявлять кислотные свойства:



$K_r > K_{d2}$ ($2,2 \cdot 10^{-8} > 4,8 \cdot 10^{-11}$), среда щелочная ($\text{pH} > 7$).

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

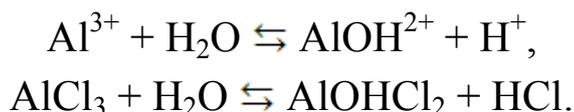
Гидролиз по аниону протекает в тем большей степени, чем слабее соответствующая аниону кислота, т. е. меньше значение константы диссоциации (ионизации) кислоты.

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.

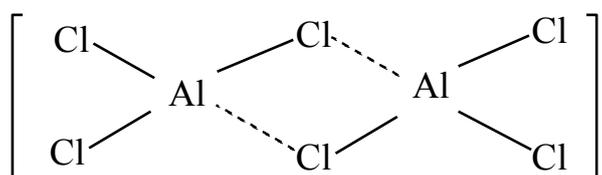
Растворение в воде безводного AlCl_3 (Al_2Cl_6) сопровождается гидратацией и одновременно гидролизом. При этом реакция среды

оказывается кислой ($\text{pH} < 7$), что свидетельствует о протекании процесса:

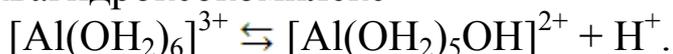


Гидролиз AlCl_3 можно рассматривать как результат *поляризационного* взаимодействия гидратированного катиона с гидратной оболочкой, в результате которого изменяется реакция среды раствора.

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



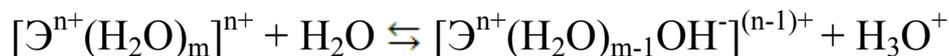
на первом этапе при взаимодействии с водой сменяется октаэдрической координацией – за счет присоединения $2\text{H}_2\text{O}$; затем ослабляются связи $\text{Al}-\text{Cl}$ с заменой на связи $\text{Al}-\text{OH}_2$. Вода в координационной сфере иона Al^{3+} (аквакомплекс) под действием положительного 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 аквагидроксикомплекс



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 протолитиз либо анионного основания, либо аквакатионов. В зависимости от донорно-акцепторной активности ионов возможны три случая протолитиза:

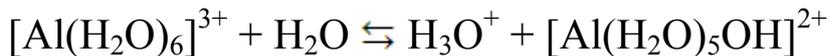
1. Аквакомплексы катиона и аниона не являются протолитами, т. е. не вступают в протолитическую реакцию с водой (гидролизу не подвергаются).
2. Аквакомплексные катионы вступают в протолитическую реакцию с водой, проявляя кислые свойства



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

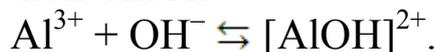


В растворе соли AlCl_3 аквакомплексы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ вступают в реакцию с водой, передавая молекулам воды протон, с образованием H_3O^+ -ионов:



Реакция среды – кислая, ион $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ является кислотой.

Гидролиз с точки зрения *комлексообразования* 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 комлексообразования с ионами Al^{3+} :



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



Для его восстановления новые молекулы воды подвергаются диссоциации, при этом снова повышается величина нестойкости $K_{\text{нест.}}[\text{AlOH}]^{2+}$, образуются $[\text{AlOH}]^{2+}$ до тех пор пока концентрация OH^- -ионов не станет удовлетворять и константе диссоциации воды и константе диссоциации ($K_{\text{нест.}}$) моногидроксикомплекса алюминия

$$C(\text{OH}^-)_{\text{равн.}} = \frac{K_{\text{дисс.}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot C(\text{H}_2\text{O})}{C(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{нест.}}[\text{AlOH}]^{2+} \cdot C[\text{AlOH}]^{2+}}{C(\text{Al}^{3+})}$$

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.

3. 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 (0,1 н.), сульфата меди (II) (0,1 н.), сульфата никеля (0,1 н.), хлорида бария (0,1 н.), хлорида цинка (0,1 н.).

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

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 $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^-$).

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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 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.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций:



- 3) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- 4) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
- 5) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaI} \rightarrow$
- 6) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
- 7) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow$
- 8) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$
- 9) $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 10) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
- 11) $\text{K}_2[\text{HgCl}_4] + \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} + \dots$
- 12) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow$
- 13) $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow$
- 14) $\text{KHSO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$

2. Смешивают попарно растворы:

- 1) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 ;
- 2) BaCl_2 и K_2SO_4 ;
- 3) KNO_3 и NaCl ;
- 4) AgNO_3 и KCl ;
- 5) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3\downarrow$;
- 2) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{Au}(\text{OH})_3\downarrow + \text{OH}^- = [\text{Au}(\text{OH})_4]^-$;
- 6) $\text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$;
- 7) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
- 8) $\text{HClO} + \text{OH}^- = \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

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

- 1) $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow$
- 2) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow$
- 3) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow$



5. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: FeSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 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 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и SnCl_2 , раствор подкисляют?

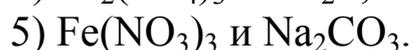
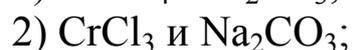
10. Не прибегая к расчету, укажите ту соль, в растворе которой (при T , $C_B = \text{const}$) pH будет больше:



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



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



3) AlCl_3 и Na_2SO_3 ;

6. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Москва : Интеграл-Пресс, 2004. – 240 с.

2. Лидин, Р. А. Задачи по общей и неорганической химии / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – Москва : Владос, 2004. – 383 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

6.1. Окислительно-восстановительные реакции

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Усвоить сущность окислительно-восстановительных реакций, изучить влияние среды на характер окисления-восстановления, овладеть техникой составления уравнений этих реакций.

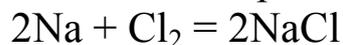
2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Окислительно-восстановительными называют реакции, в которых изменяются степени окисления элементов.

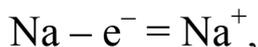
Под **степенью окисления** понимают условный заряд элемента, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов. В простых веществах степень окисления элемента всегда равна нулю. В сложных соединениях степень окисления можно рассчитать, зная формулу соединения и учитывая, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю.

Окислением называется отдача электронов, сопровождающаяся повышением степени окисления элемента. **Восстановление** – это присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления элемента. Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называют **восстановителем**, а вещество, содержащее восстанавливающийся элемент – **окислителем**. Атомы окислителя имеют свободные орбитали, на которые они принимают электроны.

Например, при взаимодействии натрия с хлором:



натрий окисляется и является восстановителем:



а хлор восстанавливается и является окислителем:



Атомы в высшей степени окисления (Pb^{+4} , N^{+5} , Cr^{+6} , Mn^{+7} , S^{+6}) проявляют только свойства окислителя, т. к. содержат незаполненные орбитали. Атомы в низшей степени окисления (I^- , S^{-2} , N^{-3} , As^{-3}) являются только восстановителями, поскольку их валентные орбитали полностью заняты электронами. Атомы в промежуточной степени окисления (P^{+3} , As^{+3} , N^{+3} , S^{+4}) в реакциях с сильными окислителями проявляют свойства восстановителя, а при взаимодействии с сильными восстановителями – свойства окислителя.

К **важнейшим окислителям** относят:

- свободные неметаллы (галогены, сера, кислород);
- многие кислородсодержащие ионы и молекулы, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления (NO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , ClO_4^- и др.);
- катионы металлов в высшей или близкой к ней степени окисления (Sn^{4+} , Fe^{3+} , Cu^{2+});
- соединения, содержащие H^+ .

К **важнейшим восстановителям** относят:

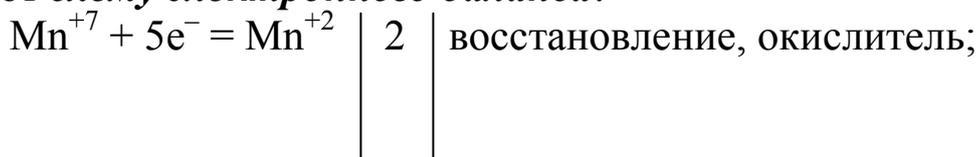
- свободные металлы (алюминий, магний, натрий, цинк и др.);
- соединения металлов в низшей положительной степени окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+);
- некоторые свободные неметаллы, например, углерод, водород;
- соединения неметаллов, имеющих отрицательные степени окисления (например, HBr , HI , H_2S и их соли, NH_3).

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: **метод электронного баланса** и **метод ионно-электронного баланса (полуреакций)**.

При использовании метода **электронного баланса** определяют степень окисления элементов в молекулах и ионах исходных веществ и продуктов реакции, затем записывают уравнения процессов окисления и восстановления. После этого составляют электронный баланс, в котором подбирают коэффициенты, чтобы число электронов, отданных всеми частицами восстановителей, равнялось числу электронов, присоединенных всеми частицами окислителей в данной реакции. Например, для реакции:



составляют **схему электронного баланса**:



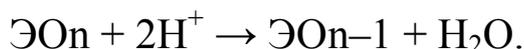


Коэффициенты электронного баланса проставляют в правой и левой частях уравнения перед молекулами, содержащими атомы окислителя и восстановителя. Затем уравнивают число катионов и анионов, атомы которых не изменили свои степени окисления, и определяют коэффициенты перед средой. В результате уравнение реакции принимает следующий вид:

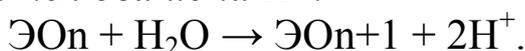


В методе **ионно-электронного баланса** при составлении полуреакций записывают вещества в реальной форме их существования в растворе (в виде простых или сложных ионов, атомов или молекул). Полуреакции точнее отражают истинные изменения состава веществ и учитывают изменение водородного показателя.

Ионно-электронные схемы составляются различно в зависимости от реакции среды. В *среде сильных кислот*, если нужно отнять у соединения атом кислорода, его связывают с помощью ионов водорода в молекулу воды:



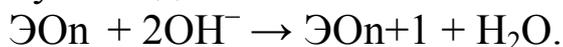
Если нужно добавить атом кислорода, используют молекулу H_2O , при этом освобождаются два иона H^{+} :



В *среде сильных оснований* при необходимости отнять у соединения атом кислорода добавляют молекулу воды, при этом освобождаются гидроксид-ионы:



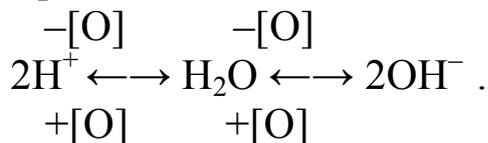
Если нужно добавить атом кислорода, используют гидроксид-ионы с образованием молекулы воды:



В *нейтральной среде*, если нужно отнять кислород, добавляют молекулу воды и получают гидроксид-ионы:



Таким образом, для любой среды изменение её pH при уравнивании кислорода может быть отражено схемой:

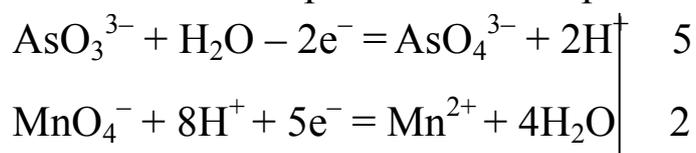


Например, в реакции:

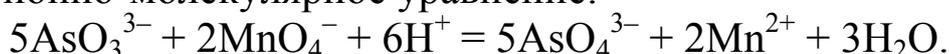


при окислении атомов мышьяка ион AsO_3^{3-} превращается в ион AsO_4^{3-} , а при восстановлении атомов марганца ион MnO_4^- превращается в ион Mn^{2+} .

При этом ионно-электронная схема принимает вид:



Число принятых или отданных электронов рассчитывают из условия равенства суммы зарядов частиц в левой и правой частях каждой полуреакции. Далее после умножения полуреакций на соответствующие коэффициенты их объединяют путем сложения и получают ионно-молекулярное уравнение:



В итоге на его основе составляют общее уравнение в молекулярной форме:

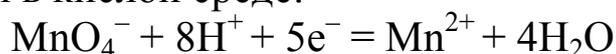


Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности веществ служат их *электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы*. Их стандартные величины (φ° , или E°), измеренные при 25 °С в растворах с активностями (концентрациями) всех компонентов полуреакций, равными 1, приводятся в справочной литературе (см. табл.).

Направление окислительно-восстановительной реакции определяют путем сравнения электродных потенциалов окислителя и восстановителя. Реакция протекает в том направлении, в котором выполняется условие:

$$\varphi^\circ_{\text{окислителя}} > \varphi^\circ_{\text{восстановителя}}.$$

Эквивалентом в окислительно-восстановительной реакции является та часть молекулярной массы окислителя или восстановителя, которая теряет или приобретает один электрон. Один и тот же окислитель или восстановитель может характеризоваться несколькими значениями эквивалентов в зависимости от партнера и условий протекания данной реакции. Так, в реакции восстановления перманганата калия в кислой среде:



молярная масса эквивалентов равна:

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Реакции взаимодействия металлов

На внешнем электронном слое атомов металлов небольшое число электронов. Поэтому такие атомы легко окисляются (отдают электроны), благодаря низким значениям электродных потенциалов и потенциала ионизации, превращаясь в катионы.

1.1. Взаимодействие металлов с солями

В две пробирки внесите по 10–12 капель растворов: в первую – сульфата меди (II), во вторую – сульфата цинка. В обе пробирки опустите по железной полоске или по одному гвоздю, предварительно зачищенных наждачной бумагой. Через 2–3 минуты наблюдайте появление на поверхности железа красного налёта меди в первой пробирке.

Добавьте в эту пробирку 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Интенсивное посинение раствора указывает на появление в растворе катионов Fe^{2+} ($K_3[Fe(CN)_6]$ – реактив на катион Fe^{2+}). Добавьте $K_3[Fe(CN)_6]$ во вторую пробирку. Наблюдается ли появление синей окраски?

Сравните электродные потенциалы исследуемых систем и подтвердите расчётом, почему в одном случае реакция идет, а в другом – нет. Окислителем или восстановителем является железо в реакции его взаимодействия с сульфатом меди (II)? Напишите молекулярные и электронные уравнения реакций.

1.2. Взаимодействие металлов с кислотами

Возьмите две пробирки, в одну поместите кусочек цинка, в другую – кусочек меди. В пробирку с цинком налейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты (работайте в вытяжном шкафу) и нагрейте. К выделяющемуся газу над пробиркой поднесите предварительно смоченную солью свинца фильтровальную бумагу. Появление темного пятна на бумаге означает образование на ней соединения PbS . Какой газ способствовал образованию этого соединения?

В пробирку с медью также прилейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты. Нагрейте пробирку и к выделяющемуся газу поднесите предварительно смоченную дистиллированной водой лакмусовую или универсальную индикаторную бумагу. Что наблюдаете? По запаху подтвердите

природу выделяющегося газа (соблюдайте осторожность!). Каким стал цвет бумажки и почему?

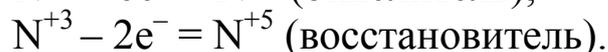
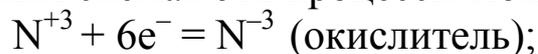
Запишите уравнения реакций взаимодействия цинка и меди с концентрированной серной кислотой. Составьте к ним электронно-ионные уравнения и расставьте коэффициенты в уравнениях. Подтвердите теоретически возможность протекания проведенных процессов, сравнивая электродные потенциалы систем.

Опыт 2. Окислительно-восстановительная двойственность

Соединения, в состав которых входят атомы элементов, находящихся в промежуточной степени окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Например, в состав азотистой кислоты HNO_2 и её солей (нитритов) входит атом азота, степень окисления которого равна +3. Минимальная степень окисления азота равна -3, а максимальная +5 (что соответствует положению этого элемента в таблице Д. И. Менделеева). Следовательно, +3 – это промежуточная степень окисления атома азота. Поэтому нитриты могут проявлять как свойства окислителей, так и свойства восстановителей в зависимости от партнера в реакции.

В электронных схемах эти процессы можно записать так:



2.1. Соединения серы (IV) в окислительно-восстановительных реакциях

В одну пробирку внесите 10–12 капель раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в другую – такое же количество раствора сульфида натрия и отметьте окраску растворов. В обе пробирки добавьте по несколько капель 2н. серной кислоты и по 2–3 микрошпателя кристаллического сульфита натрия Na_2SO_3 .

Как изменилась окраска в первой пробирке, и почему помутнел раствор во второй пробирке?

Какова степень окисления серы в сульфите? Окислительные или восстановительные свойства проявил сульфит в проделанных реакциях и почему? Запишите уравнения реакций. Сравнивая электродные потенциалы соответствующих систем, подтвердите расчётом возможность протекания выполненных реакций.

2.2. Окислительные и восстановительные свойства соединений олова (II)

Внесите в пробирку 8–10 капель раствора хлорида олова (II) SnCl_2 и кусочек цинка. Что происходит с поверхностью цинка? Запишите наблюдения и составьте уравнение реакции.

В другую пробирку внесите по несколько капель FeCl_3 (или другой соли Fe^{3+}) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте окраску раствора; прибавьте к нему несколько капель раствора хлорида олова (II), который при этом переходит в хлорид олова (IV).

Как изменилась окраска раствора? Интенсивно синий цвет в присутствии $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ указывает на появление ионов Fe^{2+} в растворе. Запишите уравнение реакции взаимодействия SnCl_2 и FeCl_3 . Какой вывод можно сделать о свойствах Sn^{2+} в реакциях?

Подтвердите расчётом теоретическую возможность проделанных реакций, сравнивая электродные потенциалы соответствующих систем.

2.3. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода

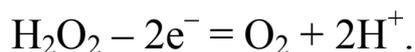
В одну пробирку внесите 10–12 капель йодида калия KI , в другую – такое же количество раствора перманганата калия KMnO_4 , в обе пробирки добавьте по 2–3 капли 2н. раствора серной кислоты. Отметьте окраску растворов.

В обе пробирки прибавьте по 5–6 капель 3%-го раствора пероксида водорода H_2O_2 . Как изменилась окраска в обоих случаях? Какова степень окисления атома кислорода в H_2O_2 ?

Напишите уравнения реакций, учитывая, что пероксид водорода восстанавливается в зависимости от среды по схеме:



При взаимодействии с сильными окислителями (KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.) H_2O_2 окисляется:

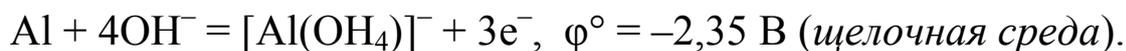
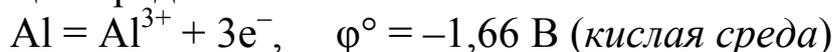


Сделайте вывод о характере свойств пероксидов в проведенных реакциях. Подтвердите расчётом теоретическую возможность протекания указанных процессов.

Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов

Характер протекания окислительно-восстановительных процессов может зависеть от реакции среды.

Например, продукты реакций растворения алюминия и электродные потенциалы этих процессов различаются в зависимости от реакции среды:

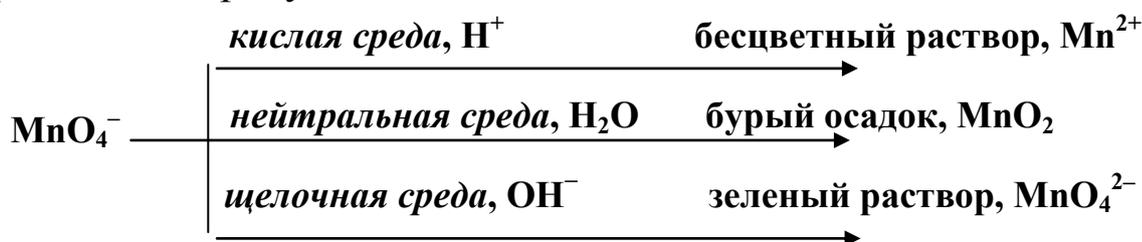


В три пробирки внесите по 10–12 капель раствора перманганата калия KMnO_4 . В одну пробирку добавьте 5 капель 2н. серной кислоты, во вторую – 8 капель 2н. раствора щёлочи.

Во все три пробирки внесите по одному микрошпателю кристаллического нитрита калия KNO_2 и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов. (Можно использовать вместо KNO_2 кристаллический сульфит натрия Na_2SO_3). Отметьте изменение окраски растворов во всех трех случаях.

Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом калия (или сульфитом натрия) в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Следует иметь в виду, что ион MnO_4^{-} , придающий раствору малиновую окраску, в зависимости от среды восстанавливается до различных продуктов по схеме:



В какой среде 1 моль перманганат-иона принимает более всего электронов и является наиболее сильным окислителем?

Опыт 4. Направление окислительно-восстановительных процессов

Сопоставляя величины электродных потенциалов соответствующих систем, можно определить направление, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция.

Исследуйте возможность протекания в прямом или обратном направлении следующей реакции:



Для этого в одну пробирку внесите по 2–3 капли растворов дихромата калия и серной кислоты, затем добавьте 2–4 капли йодида калия. Почему раствор окрасился в зеленовато-коричневый цвет?

В другую пробирку внесите по 2–3 капли растворов сульфата хрома (III) и сульфата калия; добавьте к ним 1–2 капли йодной воды. Наблюдается ли обесцвечивание йода?

Какое заключение на основании результатов опыта можно сделать о направлении протекания исследуемой реакции?

Составьте уравнения полуреакций и расставьте коэффициенты в уравнении. Выпишите из таблицы электродные потенциалы соответствующих систем и сравните их значения. Установите окислитель и восстановитель.

Теоретически обоснуйте направление реакции, которое должно удовлетворять условию:

$$\varphi^\circ_{\text{окислителя}} > \varphi^\circ_{\text{восстановителя}}.$$

4. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

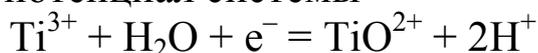
Подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методами электронного или ионно-электронного баланса, укажите окислители и восстановители.

- 1) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{NO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{KMnO}_4 + \text{N}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{P} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 8) $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$;
- 9) $\text{NaI} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 10) $\text{KNO}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$;
- 11) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$;
- 12) $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$;
- 13) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$;
- 14) $\text{MgI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 15) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_2 + \dots$;
- 16) $\text{MnCl}_2 + \text{KBrO} + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$;
- 17) $\text{FeSO}_4 + \text{NaClO} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$;
- 18) $\text{CrCl}_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$;

- 19) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$;
 20) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
 21) $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
 22) $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$;
 23) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$;
 24) $\text{CuCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \dots$;
 25) $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \dots$;
 26) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \dots$;
 27) $\text{SO}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \dots$;
 28) $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \dots$.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Электродный потенциал системы



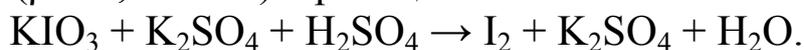
составляет 0,10 В. Можно ли восстановить соединения Ti (IV) в Ti (III) металлическим кадмием?

2. Вычислите молярную массу эквивалентов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для реакции:



Ответ: 48 г.

3. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов 10%-го раствора KIO_3 ($\rho = 1,09$ г/мл) в реакции:



Ответ: 2,55 моль/л.

4. Химические соединения HBr , HI , H_2S и NH_3 являются типичными восстановителями. Могут ли они взаимодействовать между собой? Дайте мотивированный ответ.

5. Пероксид водорода и сернистая кислота в зависимости от условий могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность. Способны ли они реагировать между собой? Ответ мотивируйте.

6. В лабораторных условиях хлор можно получить взаимодействием перманганата калия с соляной кислотой. Сколько хлора получится из 0,5 л 0,54н. раствора KMnO_4 при избытке HCl ?

Ответ: 2,8 л.

7. Старые картины, написанные свинцовыми белилами $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, со временем темнеют за счет образования на поверхности сульфида свинца PbS черного цвета. Картины можно «обновить», если протереть раствором пероксида водорода; при этом

образуется сульфат свинца (II) белого цвета. Напишите реакцию «обновления»; укажите окислитель и восстановитель.

8. Бертолетову соль KClO_3 можно получить пропуская хлор через горячий раствор гидроксида калия. Какой объем хлора потребуется для его реакции с 800 л 1н. раствора KOH .

Ответ: 8960 л.

9. Определите массу перманганата калия, необходимого для приготовления 0,5 л 0,2н. раствора, предназначенного для изучения окислительных свойств вещества в кислой среде:



Ответ: 3,16 г.

10. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов сульфита калия, в 500 мл раствора которого содержится 1,74 г этого вещества, предназначенного для изучения его восстановительных свойств в щелочной среде:



11. Определите массу пероксида водорода H_2O_2 , необходимую для приготовления 250 мл 0,2н. раствора, если он предназначен для изучения окислительных свойств этого вещества в щелочной среде.

Ответ: 0,85 г.

12. Графит массой 6 г растворяется при нагревании в серной кислоте. Сколько мл 12н. раствора H_2SO_4 потребуется теоретически для этого процесса?

Ответ: 166,7 мл.

13. Рассчитайте массу пероксида водорода H_2O_2 , которая потребуется для приготовления 250 мл 0,05н. раствора при его использовании в качестве восстановителя.

Ответ: 0,21 г.

6.2. Гальванические элементы.

Направление окислительно-восстановительных процессов.

Цель работы

Изучить процессы, протекающие на электродах в гальванических элементах. Научиться определять направление окислительно-восстановительных процессов.

Общие положения

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, протекающие в электрохимических системах, называют **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



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, рН среды и др. Электродный потенциал, возникающий при *стандартных условиях* (активность – 1 моль/л, давление для газообразных веществ – 101325 Па, температура – 298 К), называют **стандартным электродным потенциалом** (E°). Значения E° некоторых окислительно-восстановительных (электрохимических) систем приведены в Приложении. При расчёте E для условий, отличных от стандартных, используют **уравнение Нернста**:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^x_{\text{окисл.}}}{a^y_{\text{восст.}}}$$

или

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a^x_{\text{окисл.}}}{a^y_{\text{восст.}}},$$

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; $a_{\text{окисл.}}$ и $a_{\text{восст.}}$ – 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, $a_{\text{окисл.}} = [M^{n+}]$, а $a_{\text{восст.}} = [M] = \text{const}$ (активность атомов в металле при постоянной температуре величина постоянная), тогда, подставляя в уравнение Нернста $T = 298$ К и соответствующие значения R и F , получаем

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

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

Стандартные электродные потенциалы количественно характеризуют окислительную способность окислителя и восстановительную способность восстановителя.

Окислительная способность проявляется в большей степени у того вещества, которое в роли окислителя при одинаковых условиях имеет более высокое значение E° . 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 сравнить стандартные потенциалы окислительно-восстановительных (редокси) электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором выполняется условие:

$$E^\circ_{\text{окислителя}} > E^\circ_{\text{восстановителя}} \quad \text{или} \quad E^\circ > 0,$$

где $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окислителя}} - E^\circ_{\text{восстановителя}}$.

В этом случае $\Delta G < 0$, так как

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

где ΔG° – энергия Гиббса, кДж/моль; F – число Фарадея, Кл; 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 **катада** (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 катада 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. 1.

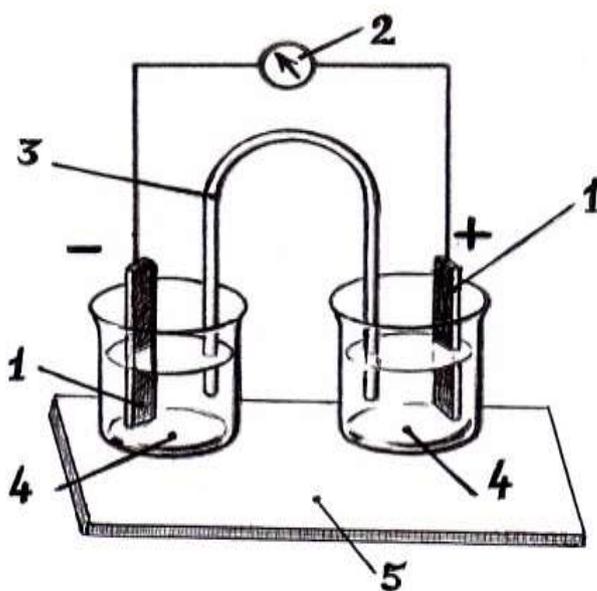


Рис. 1. Схема гальванического элемента:

1 – электроды; 2 – гальванометр; 3 – электролитный мостик; 4 – стаканчики; 5 – подставка

Выполнение опыта. Составьте медно-цинковый элемент. Для этого один из стаканчиков 4 (рис. 1) 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

1с 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 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*.

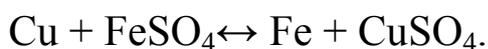
Выполнение работы. Наполните стаканчики 4 (рис. 1) растворами сульфата цинка разной концентрации: один стаканчик – 1М ZnSO₄, другой – 0,0001М ZnSO₄. Соедините стаканчики электролитным мостиком 3. Опустите в каждый стаканчик цинковые электроды 1, соединив последние с гальванометром 2. Наблюдайте отклонение 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 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:



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 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:

- Fe/FeSO_4 , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01$;
- $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1$;
- $\text{Cr}/\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,001$;
- Ag/AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] = 0,00001$;
- Zn/ZnSO_4 , $[\text{Zn}^{2+}] = 0,0001$;
- Cu/CuSO_4 , $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001$;

ж) Cd/CdCl_2 , $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01$.

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

а) $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$;

б) $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$;

в) $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$;

г) $\text{Mn} \mid \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$;

д) $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$;

е) $\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$;

ж) $\text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{Pd}^{2+} \mid \text{Pd}$,

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) $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$;

б) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

в) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI} \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

г) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$;

д) $\text{SnCl}_4 + \text{KI} \leftrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{I}_2 + \text{KCl}$;

е) $\text{KMnO}_4 + \text{KOH} \leftrightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

ж) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Список рекомендуемой литературы

1. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Москва: Интеграл-Пресс, 2008. – 258 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Электролиз водных растворов. Коррозия металлов.

7.1. Электролиз водных растворов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучить особенности 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 (см. таблицу).

Электродные потенциалы разложения воды

Вода как окислитель (на катоде)		Вода как восстановитель (на аноде)	
Реакция	$E^0, \text{В}$	Реакция	$E^0, \text{В}$
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,0	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+1,23
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 4\text{OH}^-$	-0,41	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+0,82
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 4\text{OH}^-$	0,83	$4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+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:

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса превращенного вещества, г; $M_{\text{ЭК}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – время, с; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль.

Экспериментальная часть

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. 2. Электролизер заполнен рабочим раствором соли на $\frac{3}{4}$ объема. После каждого опыта электролизер и электроды тщательно промывают проточной водой.

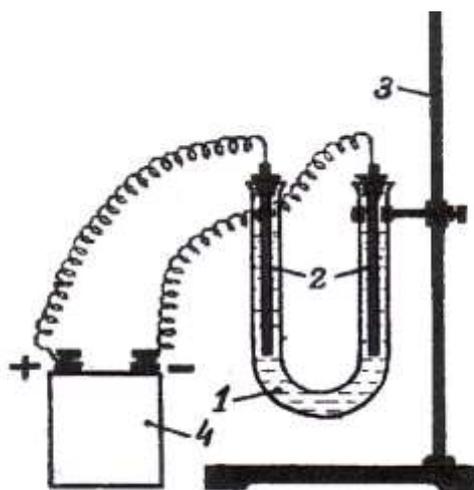


Рис. 2. Прибор для электролиза:

1 – U-образный электролизер, 2 – электроды, 3 – штатив, 4 – источник постоянного тока

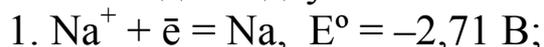
Опыт 1. Электролиз раствора сульфата натрия

Выполнение работы. В пробирке смешайте приблизительно $\frac{1}{2}$ объема пробирки раствора сульфата натрия с $\frac{1}{4}$ 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:

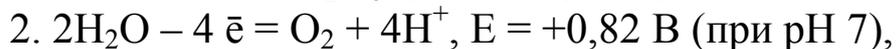


На катоде из двух возможных процессов восстановления:



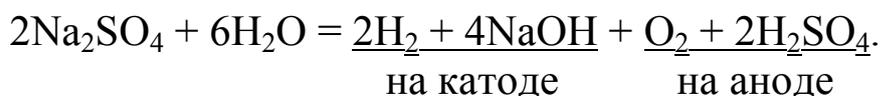
выбираем тот, которому отвечает *большее значение электродного потенциала*, т.е. процесс восстановления воды.

На аноде из двух возможных процессов окисления:



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:



Опыт 2. Электролиз раствора йодида калия

Выполнение работы. В пробирку на $\frac{3}{4}$ объема налейте раствор йодида 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

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории, изложенные в инструкции по технике безопасности.

Особое внимание следует уделить работе по электролизу водных растворов. Электролизер включать и выключать следует сухими руками. Нельзя касаться электродов, находящихся под напряжением.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / под ред. А. И. Ермакова. – Москва: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
2. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Москва: Интеграл-Пресс, 2008. – 258 с.

7.2. 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.

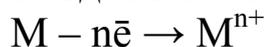
По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

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:

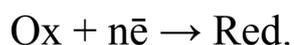


Электрохимическая коррозия происходит в средах, имеющих ионную проводимость (в растворах электролитов, во влажном воздухе, в почве) и сопровождается возникновением внутри металла электрического тока в результате образования *коррозионных гальванических элементов*. Последние образуются вследствие энергетической 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



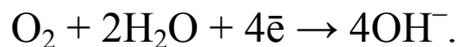
и катодное восстановление окислителя (Ох)



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



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



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 обыкновенной 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/см³), серная кислота (2н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5н.), азотная кислота (плотностью 1,4 г/см³), сульфат меди (II) (0,5н.), хлорид меди (II) (0,5н.).

Опыт 1. Электрохимическая коррозия металлов

а) Фиксация процесса электрохимической коррозии

Выполнение опыта. Укрепите U-образную трубку в зажиме штатива и наполните ее на $\frac{3}{4}$ 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.

б) 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.

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

а) 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.

б) Анодные и катодные металлические покрытия

Выполнение опыта. В две пробирки налейте на $\frac{1}{2}$ 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. 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?

в) Действие ингибитора на процесс коррозии железа

Выполнение опыта. В две пробирки налейте $\frac{1}{4}$ 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 рН 6 при контакте с воздухом. При каких значениях рН возможна коррозия с выделением водорода?

8. Приведите примеры металлов, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем рН: 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 рН 10 в контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Москва : Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.

2. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка. – Москва : Интеграл-Пресс, 2008. – 258 с.

Приложение

Стандартные электродные потенциалы

Элемент	Уравнение реакции	φ° , В
Азот	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,94
Водород	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,00
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	- 0,44
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
Йод	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+ 0,54
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	- 0,41
Кислород	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,77
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	+ 0,88
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0,68
Марганец	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0,54
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,67
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+ 0,34
Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	- 0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
Свинец	$\text{PbSO}_4(\text{к}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{PbS}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,30
Сера	$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	- 0,51
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,17
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,45
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,31
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0,93
Хром	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,36
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	- 0,76

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Легкие конструкционные металлы. Тяжелые конструкционные металлы.

8.1. Легкие конструкционные металлы.

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение химических свойств магния и алюминия.

2. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Металлы служат основным конструкционным материалом в машиностроении. Это обусловлено их специфическими свойствами, которые способны резко изменяться при сплавлении с другими металлами и с некоторыми неметаллическими материалами. Инженера-механика особенно интересуют характеристики металла как конструкционного материала, т.е. в твердом, компактном состоянии с определенным комплексом физических свойств. Современная химия металлов рассматривает их химические свойства в неразрывной связи с физическими свойствами, которые в конечном итоге, как и химические свойства, являются функцией строения атомов.

По значениям плотности металлы в технике подразделяют на лёгкие – плотностью меньше $5 \cdot 10^3$ кг/м³ и тяжёлые – плотностью более $5 \cdot 10^3$ кг/м³. По этому признаку к лёгким металлам относят щелочные и щелочноземельные металлы, а также бериллий, алюминий, скандий, иттрий и титан; к тяжёлым – все остальные.

В качестве конструкционных материалов из лёгких металлов могут быть применены только магний, бериллий, алюминий, титан и сплавы на их основе. Химически более активные лёгкие металлы, такие как литий, натрий, кальций, барий, скандий и иттрий могут применяться лишь в сплавах с небольшим содержанием этих металлов.

Бериллий обладает прочностью легированной стали, но редкость бериллия (содержание в земной коре – $3,8 \cdot 10^{-4}$ % масс.), его высокая стоимость и токсичность паров и соединений ограничивают применение металла в технике.

Как технический металл титан сочетает сравнительно малую плотность ($4,5 \cdot 10^3$ кг/м³), высокую механическую прочность, термическую и коррозионную стойкость, что делает его весьма ценным конструкционным материалом. Однако большая химическая активность

при высоких температурах, особенно в расплавленном состоянии, создаёт существенные трудности в процессах термической обработки титана. По мере усовершенствования способов получения титана его применение в промышленности, несомненно, будет возрастать.

Магний сильно уступает бериллию как по механической прочности, так и по термической устойчивости; он химически более активен, чем бериллий, и легко поддается коррозии. Но магний более доступен и поэтому широко применяется в самолётостроении. Ведущее место среди лёгких металлов по использованию в технике в качестве конструкционных материалов занимают алюминий и его сплавы.

Магний является s-элементом II группы периодической системы Д. И. Менделеева. Его электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. По числу валентных электронов для магния характерна степень окисления +2.

Алюминий – p-элемент III группы периодической системы. Его электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. По числу валентных электронов для алюминия характерна степень окисления +3. Благодаря наличию во внешнем электронном слое атома алюминия свободных d-орбиталей, координационное число алюминия может быть 4 и 6. Химические связи, образуемые алюминием с другими элементами, имеют в основном ковалентный характер. Алюминий – типичный амфотерный элемент, для него характерны катионные и анионные комплексы, например, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

В виде простых веществ магний и алюминий – серебристо-белые металлы. В обычных условиях поверхность металлов покрыта оксидной плёнкой, которая ослабляет металлический блеск и предохраняет магний от дальнейшего окисления, а алюминий делает коррозионноустойчивым металлом. Кроме того, алюминий является высокоэлектропроводным, теплопроводным и исключительно пластичным металлом.

Магний и алюминий химически активны. Однако взаимодействию металлов с водой препятствует наличие защитных плёнок на их поверхности. Поэтому магний с водой (даже при нагревании) взаимодействует очень медленно, а алюминий не взаимодействует вовсе. Магний и алюминий растворяются в разбавленных хлороводородной и серной кислотах с выделением водорода. Среди продуктов взаимодействия магния с разбавленной азотной кислотой значительную долю составляет нитрат аммония. Азотная кислота, как концентрированная, так и разбавленная, при обычной температуре окисляет алюминий, образуя на его поверхности прочную оксидную

плёнку. Этот процесс называется пассивацией алюминия. С горячей азотной кислотой алюминий взаимодействует с выделением диоксида азота. В связи с растворимостью гидроксида алюминия в водных растворах щелочей алюминий взаимодействует с ними с выделением водорода. Магний с растворами щелочей не взаимодействует. Оксид и гидроксид магния имеют основной характер, в то время как оксид и гидроксид алюминия – амфотерный, т.е. в равной степени проявляют кислотные и основные свойства.

3. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: пробирки, штатив, пипетки, микрошпатели, спиртовка, сетка асбестовая, наждачная бумага.

Металлы: магний (лента), алюминий (гранулы или фольга).

Растворы: HCl (2 н., конц.), HNO₃ (2 н., конц.), H₂SO₄ (2 н., конц.), NaOH (2 н.), CuSO₄ (насыщ.), CuCl₂ (насыщ.), MgCl₂ (насыщ.), Al₂(SO₄)₃ (насыщ.), дистиллированная вода, индикаторы.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

ОПЫТ 1. Отношение магния и алюминия к воде

Возьмите кусочек магниевой ленты и очистите её поверхность наждачной бумагой от налёта оксида. В пробирку внесите несколько капель дистиллированной воды, фенолфталеина и опустите в неё очищенный магний. Происходит ли реакция при комнатной температуре? Нагрейте пробирку пламенем спиртовки. Что наблюдается? На образование каких ионов указывает появление малиновой окраски фенолфталеина? Напишите уравнение реакции взаимодействия магния с водой при нагревании.

Аналогичный опыт сделайте с гранулой алюминия или фольгой. Происходит ли взаимодействие алюминия с водой? Опишите и объясните наблюдаемые явления.

ОПЫТ 2. Взаимодействие магния и алюминия с кислотами

2.1. Отношение металлов к разбавленным кислотам

В шесть пробирок внесите попарно по 6–8 капель 2 н. растворов кислот: хлороводородной, серной, азотной. В три пробирки поместите по небольшому кусочку магниевой ленты, а в оставшиеся три пробирки опустите по маленькому кусочку алюминиевой фольги.

Предварительно поверхность металлов зачистите наждачной бумагой. Во всех ли случаях протекают реакции на холоде? Осторожно нагрейте пробирки на пламени спиртовки. Что происходит с металлами при нагревании? Какие газы, по вашему мнению, выделяются при взаимодействии магния и алюминия с разбавленными кислотами на холоде? При нагревании? Запишите уравнения реакций.

2.2. Взаимодействие металлов с концентрированными кислотами

Проделайте опыт, аналогичный опыту 2.1, заменив разбавленные кислоты концентрированными. Как протекают реакции на холоде? С какой кислотой алюминий не реагирует? Почему? Осторожно нагрейте пробирки на пламени спиртовки. Как влияет нагревание на интенсивность взаимодействия металлов с кислотами? Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций, учитывая, что при взаимодействии с магнием и при нагревании с алюминием азотная кислота восстанавливается в основном до диоксида азота; серная кислота при взаимодействии с магнием восстанавливается до сероводорода, а при взаимодействии с алюминием до диоксида серы на холоде и частично до свободной серы при нагревании. Влияет ли изменение концентрации хлороводородной кислоты на характер взаимодействия с алюминием? Почему?

2.3. Пассивация алюминия

В две пробирки налейте по 6–8 капель растворов концентрированных хлороводородной и азотной кислот. В пробирку с хлороводородной кислотой на 1 минуту опустите кусочек алюминиевой фольги. Какой газ выделяется? Достаньте алюминий из пробирки, сполосните водой и опустите в раствор азотной кислоты на 3–5 минут. Выньте, сполосните водой и снова опустите в пробирку с хлороводородной кислотой. Сразу ли начинается выделение водорода? Какова интенсивность его выделения? Растворяется ли алюминий в хлороводородной кислоте после обработки концентрированной азотной кислотой? Что произошло с алюминием? Как вы думаете, какие факторы влияют на процесс пассивации алюминия?

ОПЫТ 3. Отношение магния и алюминия к водным растворам щелочей

В две пробирки прилейте по 6–8 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. В одну из пробирок внесите кусочек магниевой ленты, а в

другую – кусочек алюминиевой фольги. Отметьте интенсивное выделение водорода в пробирке с алюминием. Составьте уравнение реакции растворения алюминия в водном растворе щёлочи с образованием гидрокомплекса $\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$. О каких свойствах алюминия свидетельствует проведённый опыт? Почему магний не взаимодействует с гидроксидом натрия?

ОПЫТ 4. Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия

В две пробирки поместите по кусочку алюминия и добавьте в одну из них 6–8 капель раствора сульфата меди (II), а в другую – столько же раствора хлорида меди (II). Отметьте различный результат в обоих случаях: в то время как в первой пробирке алюминий остается почти без изменений, во второй он быстро покрывается красным налётом меди. Объясните наблюдаемое явление и напишите уравнение реакции.

ОПЫТ 5. Гидроксиды магния и алюминия, их получение и свойства

В две пробирки внесите по 6–8 капель раствора соли магния, а в две другие – по 6–8 капель раствора соли алюминия. Во все пробирки добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия до образования белых студнеобразных осадков. Каков состав осадков?

К полученным в двух пробирках осадкам гидроксидов магния и алюминия добавьте по 6–8 капель раствора хлороводородной кислоты, а в оставшиеся две пробирки – по 6–8 капель раствора гидроксида натрия. В какой из четырёх пробирок осадок не растворяется? Почему?

Напишите уравнения реакций:

- получения гидроксидов магния и алюминия;
- растворения гидроксидов в кислоте;
- взаимодействия гидроксида алюминия с гидроксидом натрия, учитывая, что в сильнощелочной среде образуется комплексный анион $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Запишите схемы диссоциации гидроксидов магния и алюминия и сделайте вывод об их кислотно-основных свойствах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Бериллий и магний реагируют с водой очень медленно. Щелочноземельные металлы реагируют с водой значительно энергичнее. Чем это объясняется? Какие данные необходимы вам для качественного сопоставления процессов взаимодействия металлов с

водой?

2. Объясните, почему магний хорошо растворяется в воде, содержащей аммонийные соли. Рассмотрите этот вопрос на примере растворения магния в растворе хлорида аммония.

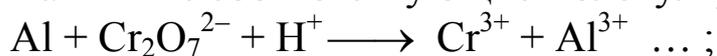
3. В виде каких соединений магний и алюминий встречаются в природе? Укажите их важнейшие минералы. Назовите области применения этих металлов и их соединений.

4. В чем заключается сущность процесса алюмотермии? Где он находит применение? Приведите примеры химических реакций, рассмотрев их как окислительно-восстановительные процессы.

5. Сколько порошка алюминия и оксида железа (III) необходимо для приготовления 10,7 кг термита? Для каких целей используется эта смесь?

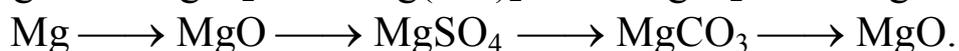
6. Почему горячий магний нельзя тушить водой? Напишите соответствующее уравнение реакции. Как вы поступите в момент случайного возгорания магниевой стружки в лаборатории?

7. Закончите следующие ионные уравнения реакций. Расставьте коэффициенты и напишите соответствующие молекулярные уравнения:



8. Почему алюминий растворяется в водном растворе карбоната натрия? Напишите уравнение соответствующей реакции. Какое действие оказывает содовый раствор на предметы, изготовленные из алюминиевых сплавов?

9. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



10. Составьте схемы электролиза расплавов и растворов хлорида магния и хлорида алюминия с инертными электродами. Почему невозможно получить эти металлы электролизом водных растворов их солей? Как получают магний и алюминий в промышленности? Что такое криолит?

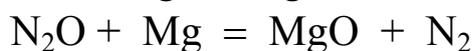
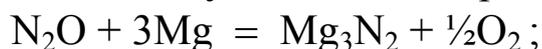
11. При работе гальванического элемента



восстановилось до свободного металла 31,2 г хрома. Определите, насколько уменьшилась масса алюминиевого электрода. Катодом или анодом является алюминий в этом элементе? Рассчитайте ЭДС элемента при стандартных условиях.

12. Какие продукты образуются при горении магния на воздухе? Напишите уравнения реакций их взаимодействия с водой.

13. Протекание какой из двух возможных реакций



наиболее вероятно при взаимодействии металлического магния с оксидом азота (I) при стандартных условиях? Ответ обоснуйте расчетом. Какие свойства проявляет магний в этих реакциях?

14. Почему первый потенциал ионизации атома бериллия (9,32 В) выше, чем у атома лития (5,39 В), а второй потенциал ионизации (18,21 В) значительно ниже, чем у атома лития (75,64 В)? Рассмотрите электронное строение атомов и ионов этих элементов.

8.2. Тяжелые конструкционные металлы

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение химических свойств железа, меди, цинка, олова и свинца.

2. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

К тяжёлым конструкционным металлам относят большинство известных металлов. Химические свойства металлов определяют их работоспособность в условиях эксплуатации, а также возможность создания на их основе новых конструкционных материалов. Железо, медь, цинк, олово и свинец относятся к числу наиболее широко используемых металлов.

Железо является элементом VIII В группы периодической системы. Электронная конфигурация атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Характерные степени окисления: +2, +3 и +6. Железо – серый твердый металл с высокими температурой плавления (1536 °С) и плотностью ($7,91 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$). В химическом отношении железо представляет собой металл средней активности, взаимодействующий с элементарными окислителями и минеральными кислотами (концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют железо, создавая на его поверхности оксидную пленку). Растворы щелочей на железо не действуют. Малоактивные металлы вытесняются железом из водных растворов их солей.

Железо образует простые оксиды: FeO (основный), Fe₂O₃ (амфотерный) и FeO₃ (кислотный), а также смешанный оксид Fe₃O₄ (или FeO·Fe₂O₃), в котором один атом железа находится в степени окисления

+2, а два других – в +3. Оксиды и гидроксиды железа в воде нерастворимы. Гидроксиды имеют состав $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Известно большое количество простых и комплексных солей железа. В системах, образованных железом с другими металлами, во многих случаях возникают интерметаллические соединения. Железо является основным конструкционным материалом. Мировое производство железа и его сплавов исчисляется сотнями миллионов тонн в год.

Медь располагается в IV группе периодической системы. Электронная конфигурация валентного слоя атома меди $3d^{10} 4s^1$. Характерные степени окисления +1 и +2. Медь – металл жёлто-красного цвета, температура плавления $1085\text{ }^\circ\text{C}$, плотность $8,96 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$. Химическая активность меди невелика, металл является сравнительно слабым восстановителем. Медь растворяется только в кислотах, являющихся сильными окислителями (азотная, концентрированная серная). В соответствии с положением металла в ряду напряжений соединения меди легко восстанавливаются до металла. Окислительные свойства соединений меди, а также способность этого элемента образовывать комплексные соединения широко используются при рафинировании металла электролизом водных растворов, гальваническом меднении и во многих других процессах.

Гидратированные ионы меди имеют голубую или зелёную окраску. Оксиды окрашены в характерные цвета: Cu_2O – красный, CuO – чёрный. На основе меди получают различные сплавы, в которых содержание легирующих добавок может достигать до 50 % масс. Сплавы с содержанием цинка более 4 % масс. называют латунями. Если основным легирующим компонентом является никель – мельхиорами и нейзильберами; олово, алюминий, бериллий, кремний и другие металлы – бронзами.

Цинк расположен во II В группе периодической системы. Электронная конфигурация валентного слоя атома $3d^{10} 4s^2$. Степень окисления в соединениях +2. Температура плавления $419,5\text{ }^\circ\text{C}$, плотность $7,13 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$. Цинк является химически активным металлом. В соответствии со значением электродного потенциала он взаимодействует с водой и разбавленными растворами серной и хлороводородной кислот с выделением водорода. Однако взаимодействие с водой быстро прекращается вследствие образования нерастворимой гидроксидной пленки на поверхности металла. Азотная и концентрированная серная кислоты действуют на металл как

окислители. Цинк взаимодействует с водными растворами щелочей с выделением водорода. Оксид и гидроксид цинка по своей природе амфотерны.

Цинк образует большое количество простых и комплексных солей. Он входит в состав многочисленных сплавов с другими металлами. Около 40 % добываемого цинка расходуется на цинкование, т.е. покрытие поверхности чёрных металлов для защиты их от коррозии.

Олово и свинец являются элементами IV А группы периодической системы. Электронные конфигурации внешнего слоя атомов этих элементов аналогичны: олова – $5s^2 5p^2$, свинца – $6s^2 6p^2$, что обуславливает большое сходство их свойств. Степени окисления элементов в соединениях +2 и +4. Температуры плавления металлов 232,0 и 327,5 °С, плотности $7,25 \cdot 10^3$ и $11,34 \cdot 10^3$ кг/м³ соответственно.

По химическим свойствам элементные олово и свинец довольно сильно отличаются от типичных металлов. Особенно это проявляется в их низкой химической активности. При комнатной температуре олово и свинец не взаимодействуют с водой. Хлороводородная кислота окисляет элементы до степени окисления +2, причём свинец взаимодействует с кислотой очень медленно из-за образования малорастворимого хлорида свинца $PbCl_2$, который, отлагаясь на поверхности металла, препятствует дальнейшему окислению. Олово и свинец взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами при нагревании. Разбавленная серная кислота не действует на свинец из-за образования нерастворимого сульфата свинца $PbSO_4$ на его поверхности. Разбавленная азотная кислота окисляет эти элементы до степени окисления +2.

Олово и свинец образуют оксиды: SnO , PbO , SnO_2 , PbO_2 и Pb_3O_4 (смешанный оксид). Оксиды SnO и PbO и соответствующие им гидроксиды амфотерны, взаимодействуют с растворами щелочей, образуя гидроксоли $M_2[Sn(OH)_4]$ и $M_2[Pb(OH)_4]$ (М – однозарядный катион). В твердой фазе существуют станниты M_2SnO_2 и плюмбиты M_2PbO_2 . Гидроксиды олова в степени окисления +4 представляют собой α - и β -оловянные кислоты. α -Оловянная кислота растворима в кислотах и щелочах, в отличие от нерастворимой β -оловянной кислоты.

Олово и свинец взаимодействуют с некоторыми элементными окислителями (галогенами и серой), с большинством металлов образуют сплавы, содержащие, как правило, интерметаллические соединения. В технике олово используется главным образом для лужения, т.е. для покрытия им поверхности других металлов для

защиты от коррозии. Свинец, будучи очень мягким, легко подвергается механической обработке, он хорошо поглощает рентгеновское (х-) и радиоактивное (γ-) излучения. Из свинца изготавливают пластины сернокислотных аккумуляторов. Сплавы олова и свинца находят широкое применение в различных областях техники и технологии.

3. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: штатив, пробирки, пипетки, микрошпатели, спиртовка, сетка асбестовая, стеклянные палочки, фарфоровые или металлические тигли, тигельные щипцы, держатели для пробирок, наждачная бумага, универсальная индикаторная бумага.

Металлы: железо (проволока или опилки), медь (лента или проволока), цинк (гранулы), олово (гранулы), свинец (гранулы).

Растворы: HCl (2 н., конц.), HNO₃ (2 н., конц.), H₂SO₄ (2 н., конц.), NaOH (2 н.), K₃[Fe(CN)₆] (5 %-й), NaSCN (0,01 н.), KI (насыщ.), KNO₃ или NaNO₃ (насыщ.), Zn(NO₃)₂ или ZnSO₄ (насыщ.), CuSO₄ (насыщ.), SnCl₂ (насыщ.), Pb(NO₃)₂ или Pb(CH₃COO)₂ (насыщ.), FeCl₃ (насыщ.), FeSO₄ (насыщ.).

Сухие вещества: (NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

ОПЫТ 1. Взаимодействие металлов с кислотами

1.1. Действие на металлы разбавленных кислот

В пять пробирок поместите по маленькому кусочку металлов (железо, медь, цинк, олово, свинец) и прилейте по 6–8 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Что происходит с металлами? Нагрейте пробирки пламенем спиртовки. Как изменилась скорость реакций? Во всех ли пробирках металлы взаимодействуют с кислотой? Какой газ при этом выделяется?

Аналогичные опыты проделайте с разбавленными серной и азотной кислотами.

Убедитесь в том, что в хлороводородной и разбавленной серной кислотах образуются ионы Fe²⁺, а в азотной – ионы Fe³⁺, для чего проведите качественные реакции. В пробирки с железом добавьте 2–3 капли растворов гексацианоферрата (III) калия или роданида натрия. В присутствии ионов железа Fe²⁺ появляется характерное синее окрашивание вследствие образования комплекса Fe₃[Fe(CN)₆]₂, называемого “турнбуллевой синью”. Ионы железа Fe³⁺ окрашивают

раствор в кроваво-красный цвет вследствие образования роданида железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Внимательно наблюдайте за появлением окраски, так как через 1–2 минуты в кислой среде роданид железа разлагается.

В пробирки со свинцом внесите по 2–3 капли раствора йодида калия. В какой пробирке выпал жёлтый осадок йодида свинца? Сделайте вывод, в какой из взятых кислот свинец полностью растворяется.

Во всех ли пробирках с медью раствор окрасился в сине-голубой цвет, характерный для иона Cu^{2+} ? Почему?

Объясните причины различного отношения металлов к кислотам, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов и таблицей растворимости.

Напишите:

– уравнения реакций взаимодействия металлов с разбавленными хлороводородной и серной кислотами;

– уравнения реакций взаимодействия металлов с разбавленной азотной кислотой, учитывая, что образуются нитраты соответствующих металлов и оксид азота (II) в случае железа, меди, олова, свинца и преимущественно оксид азота (I) в случае цинка.

1.2. Взаимодействие металлов с концентрированными кислотами

Проведите опыт, аналогичный предыдущему, заменив разбавленные кислоты концентрированными.

Запишите:

– уравнения реакций взаимодействия металлов с хлороводородной кислотой, отметив, почему реакция протекает не со всеми металлами и влияет ли на характер реакции концентрация кислоты;

– уравнения реакций взаимодействия металлов с серной кислотой, учитывая, что олово окисляется до степени окисления +4 с образованием сульфата олова (IV), свинец окисляется до степени окисления +2, давая гидросульфат свинца (II), медь и цинк образуют сульфаты металлов (II), а железо – сульфат железа (III); кроме того в пробирке с цинком появляется помутнение за счет образования элементарной серы, в остальных пробирках выделяется оксид серы (IV);

– уравнения реакций взаимодействия металлов с концентрированной азотной кислотой, учитывая, что образуются нитраты свинца (II), меди (II), цинка (II), железа (III) и выделяется газообразный оксид азота (IV); в пробирке с оловом образуется белый

осадок β -оловянной кислоты сложного состава $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, которой условно приписывают формулу H_2SnO_3 , и выделяется оксид азота (IV).

ОПЫТ 2. Взаимодействие металлов с растворами щелочей

В пять пробирок поместите по кусочку металла, прилейте 6–8 капель раствора щёлочи и осторожно нагрейте. Наблюдайте за происходящими процессами. Во всех ли пробирках происходят реакции? Какой газ при этом выделяется? О каких химических свойствах исследованных металлов свидетельствуют протекающие реакции?

Запишите уравнения реакций взаимодействия цинка, олова и свинца с водным раствором гидроксида натрия, учитывая, что в сильнощелочной среде образуются хорошо растворимые гидроксокомплексы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ и выделяется водород.

ОПЫТ 3. Восстановительные свойства металлов

3.1. Восстановительные свойства цинка

В фарфоровый или металлический тигелёк поместите кусочек цинка, прибавьте 6–8 капель раствора нитрата калия или натрия и столько же раствора гидроксида натрия. Захватите тигель щипцами и, осторожно нагревая содержимое тигля на пламени спиртовки, доведите раствор до кипения. Наблюдайте выделение аммиака по характерному запаху и по изменению окраски индикаторной бумажки, смоченной водой. Какая соль цинка, по вашему мнению, должна получиться в данных условиях? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

3.2. Ряд напряжений металлов

В пять пробирок налейте по 6–8 капель растворов солей цинка, железа (II), олова (II), свинца (II) и меди (II). Опустите в эти растворы по кусочку металлического цинка, кроме пробирки с раствором соли цинка. Что происходит с поверхностью цинка в каждой из пробирок? Напишите уравнения протекающих реакций. Какую роль в этих процессах выполняет цинк?

Повторите опыт, опустив в растворы солей зачищенные наждачной бумагой гвозди, кроме пробирки с раствором соли железа. Из растворов каких солей железо вытесняет металлы? Чем это можно

объяснить? Запишите уравнения реакций.

В те же растворы опустите медные проволочки, предварительно зачистив их наждачной бумагой, кроме пробирки с раствором соли меди. Вытесняет ли медь какие-либо металлы из растворов? Почему?

Нарисуйте в лабораторном журнале таблицу по образцу

Металлы	Ионы				
	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Zn					
Fe					
Cu					

Занесите в таблицу результаты наблюдений, поставив “+” под теми ионами, которые вытесняются из растворов солей металлическими цинком, железом или медью. Расположите испытанные металлы (цинк, железо и медь) по активности в ряд и сравните с их положением в ряду напряжений.

ОПЫТ 4. Электрохимическая коррозия металлов

Две пробирки заполните наполовину дистиллированной водой и добавьте в каждую по 6–8 капель 2 н. раствора серной кислоты и 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия.

Зачистите два гвоздя наждачной бумагой и опустите их в пробирки. В одну из них внесите кусочек цинка, а в другую – кусочек олова так, чтобы они касались поверхности гвоздя. Через некоторое время наблюдайте синее окрашивание в растворе, где находится олово в контакте с железом. Чем вызвано появление окраски? Почему синее окрашивание в пробирке с цинком появляется медленнее?

Запишите уравнения протекающих реакций. Объясните, как влияет образование гальванических пар на коррозию металлов. Как будет протекать электрохимическая коррозия в кислой среде у следующих пар: медь – железо, медь – олово?

ОПЫТ 5. Получение гидроксидов металлов и исследование их свойств

5.1. Гидроксиды цинка, олова, свинца и их свойства

В шесть пробирок попарно поместите по 6–8 капель растворов солей цинка, олова (II) и свинца (II). Добавьте в каждую пробирку по

несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадков.

В три пробирки с полученными осадками гидроксидов цинка, олова (II) и свинца (II) добавьте по 6–8 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, в три другие – по столько же 2 н. раствора гидроксида натрия. Растворы размешайте стеклянной палочкой до растворения осадков.

Напишите:

– уравнения реакций получения гидроксидов цинка, олова (II) и свинца (II);

– уравнения реакций взаимодействия гидроксидов металлов с хлороводородной кислотой;

– уравнения реакций взаимодействия гидроксидов металлов с раствором щёлочи, учитывая, что в сильнощелочном растворе образуются комплексные тетрагидроксианионы металлов состава $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Сделайте вывод о химических свойствах гидроксидов металлов (II). Какие ионы металлов находятся преимущественно в растворе при $\text{pH} < 7$? При $\text{pH} > 7$?

5.2. Получение гидроксида меди (II) и исследование его свойств

5.2.1. Получение гидроксида меди (II) и его разложение при нагревании

Внесите в пробирку по 6–8 капель раствора сульфата меди (II) и 2 н. раствора щёлочи. Отметьте цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Осторожно нагрейте пробирку с полученным осадком на пламени спиртовки. Как изменяется цвет и форма осадка при превращении гидроксида меди (II) в оксид меди (II)? Напишите уравнения реакций получения гидроксида меди (II) и его разложения при нагревании.

5.2.2. Отношение гидроксида меди (II) к кислотам и щелочам

Получите в двух пробирках осадок гидроксида меди (II) аналогично опыту 5.2.1. К полученному осадку прибавьте: в одну пробирку 6–8 капель 2 н. раствора серной кислоты, в другую – столько же 2 н. раствора гидроксида натрия. В каком случае происходит растворение осадка? Какой вывод можно сделать из этого опыта о химических свойствах гидроксида меди? Запишите уравнение реакции взаимодействия гидроксида меди с кислотой.

Знайте, что в избытке концентрированных растворов щелочей гидроксид меди (II) растворяется с образованием аниона тетрагидрокупрата (II) состава $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, однако он весьма неустойчив и при разбавлении раствора разлагается с выделением осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это показывает, что кислотные свойства гидроксида меди (II) выражены чрезвычайно слабо.

5.3. Гидроксиды железа и их свойства

5.3.1. Гидроксид железа (II)

В солях железа (II) вследствие частичного окисления на воздухе всегда присутствует железо (III). Поэтому во всех опытах следует брать наиболее устойчивую двойную кристаллическую соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления раствора поместите в пробирку один микрошпатель соли Мора и прибавьте несколько капель воды. Как вы думаете, чем объясняется бóльшая устойчивость соли Мора в кристаллическом состоянии по сравнению с сульфатом железа (II)? Почему раствор соли Мора должен быть свежеприготовленным? Напишите координационную формулу соли Мора, считая, что все шесть молекул воды координируются ионом железа Fe^{2+} . Двойная соль Мора в водном растворе практически полностью диссоциирует на все составляющие её ионы, поэтому в уравнениях реакций для простоты записи можно пользоваться формулой сульфата железа (II).

В пробирку со свежеприготовленным раствором соли Мора прилейте по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до выпадения зелёного осадка гидроксида железа (II). Перемешайте полученный осадок стеклянной палочкой и через несколько минут наблюдайте побурение осадка вследствие окисления гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Формула $\text{Fe}(\text{OH})_3$ условна, поскольку состав продуктов окисления близок к FeOОН^* .

К свежееосажденному гидроксиду железа (II) прилейте 6–8 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Что происходит с осадком? Какие свойства проявляет гидроксид железа (II) в этой реакции?

* До сих пор существование $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не доказано экспериментально. Формулу гидроксида железа (III) правильнее записывать в виде $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Часть этого осадка, по-видимому, представляет собой FeOОН .

Напишите:

- уравнение реакции получения гидроксида железа (II);
- уравнение реакции окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III) под действием кислорода воздуха и воды;
- уравнение реакции взаимодействия гидроксида железа (II) с раствором хлороводородной кислоты.

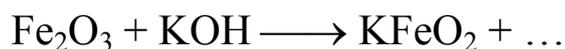
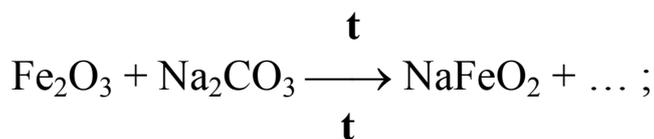
5.3.2. Гидроксид железа (III)

В две пробирки внесите по 6–8 капель раствора хлорида железа (III) и добавьте столько же 2 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. В одну из пробирок добавьте несколько капель раствора хлороводородной кислоты, в другую – раствора гидроксида натрия. Что наблюдается в пробирках? Как вы думаете, почему осадок растворяется в растворе кислоты, а в растворе щёлочи остаётся почти без изменений? О каких свойствах полученного осадка гидроксида железа (III) это свидетельствует?

Несмотря на отсутствие взаимодействия со щёлочью, при обычных условиях гидроксид железа (III) проявляет слабо амфотерные свойства. Кислотные свойства он проявляет только при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов. При этом образуются соли железистой кислоты – ферриты. Водой они полностью гидролизуются.

Напишите:

- уравнение реакции взаимодействия хлорида железа (III) с раствором гидроксида натрия с образованием гидроксида железа (III);
- уравнение реакции растворения гидроксида железа (III) в хлороводородной кислоте;
- уравнения реакций образования ферритов при сплавлении оксида железа (III) с содой и щёлочью, дописав следующие уравнения:



- уравнение реакции полного гидролиза феррита натрия NaFeO_2 , протекающего с образованием FeOOH ;
- формулу смешанного оксида железа Fe_3O_4 в виде феррита железа (II).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие процессы происходят на поверхности железа при действии на него кислорода воздуха, воды и углекислого газа? Напишите уравнения протекающих реакций.

2. На основании значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов рассчитайте, в какой среде цинк является более сильным восстановителем. В каких технологических процессах используют цинк в качестве восстановителя?

3. Напишите уравнение реакции образования основного карбоната меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ при действии на медь паров воды, кислорода и диоксида углерода. В каких условиях образуется это вещество в природе? В состав какого минерала входит?

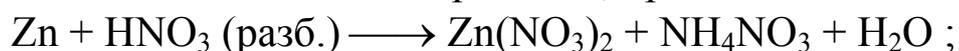
4. Как влияет на коррозию железа его контакт с другими металлами? Какой металл будет разрушаться первым при повреждении поверхности лужёного, оцинкованного и никелированного железа в кислой среде и во влажной атмосфере?

5. В природе свинец встречается в основном в виде сульфида PbS , а олово – в виде оксида SnO_2 . Как вы думаете, почему? Какое из приведённых соединений термодинамически наиболее устойчиво?

6. Железо входит в состав различных сплавов. Чем отличаются по составу чугун и сталь от мягкого железа? Как это сказывается на их свойствах?

8. Назовите основные промышленные способы производства металлической меди. Какие химические процессы лежат в их основе? Укажите важнейшие сплавы меди и области их применения.

8. Составьте электронные и молекулярные уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих по схеме:



9. Какие процессы происходят при электролизе водного раствора сульфата меди (II) с угольным и медным анодами? Приведите уравнения электродных процессов.

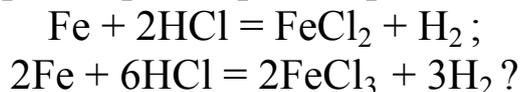
10. Сплав свинца с оловом нагревали с концентрированной азотной кислотой до прекращения реакции. Образовавшийся белый осадок отфильтровали, высушили и прокалили. Каков, по вашему мнению, состав осадка до и после прокаливания? Какие вещества присутствуют в растворе после реакции?

11. Какими способами можно получить α - и β -оловянные

кислоты? Чем различаются их свойства?

12. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах свинцового аккумулятора при его заряде и разряде.

13. По какой из приведённых реакций будет происходить растворение железа в растворе хлороводородной кислоты при pH 0:



Ответ мотивируйте, рассчитав значения электродных потенциалов систем $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{H}_2/2\text{H}^+$. Какими качественными реакциями на ионы железа можно доказать правильность вашего ответа?

14. В чём заключается способ электролитической очистки меди от примесей? Какой материал используется для изготовления катода и анода? Напишите уравнения электродных процессов. Какие элементы попутно выделяются в процессе рафинирования «черновой» меди?

15. Какими способами можно получить хлорид цинка? Для каких целей он применяется? Какими свойствами этого вещества обусловлены области его применения?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / под ред. А. И. Ермакова. – Москва: Интеграл-Пресс, 2010. – 728 с.

2. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Москва: Интеграл-Пресс, 2008. – 258 с.