

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Факультет компьютерного проектирования

Кафедра электронной техники и технологии

И. В. Бычек, А. А. Позняк, Л. В. Ясюкевич

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано УМО по образованию в области информатики
и радиоэлектроники в качестве пособия для специальностей
1-36 04 01 «Программно-управляемые электронно-оптические системы»,
1-36 04 02 «Промышленная электроника»,
1-45 01 02 «Инфокоммуникационные системы (по направлениям)»,
1-53 01 07 «Информационные технологии и управление
в технических системах», 1-98 01 02 «Защита информации
в телекоммуникациях», направления образования 39
«Радиоэлектронная техника»*

Минск БГУИР 2023

УДК 54(076.5)
ББК 24я73
Б95

Рецензенты:

кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов
электронной техники учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет»
(протокол № 6 от 09.01.2023);

заведующий лабораторией физики твердого тела
государственного научно-производственного объединения
«Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению»
кандидат физико-математических наук, доцент Ю. В. Радюш

Бычек, И. В.

Б95

Основы общей химии. Лабораторный практикум: пособие /
И. В. Бычек, А. А. Позняк, Л. В. Ясюкевич. – Минск : БГУИР, 2023. –
104 с.

ISBN 978-985-543-714-8.

Содержит правила работы в химической лаборатории, общие требования к составлению отчета по лабораторным работам, краткие теоретические сведения, примеры решения задач, методику эксперимента, варианты контрольных заданий для самостоятельного решения, справочные данные, рекомендуемую литературу.

Включает шесть лабораторных работ. В конце каждого опыта приводятся вопросы, помогающие совместить реальный лабораторный и мысленный эксперименты, даны указания по поиску решения проблем эксперимента. Дополнительные вопросы в конце каждого опыта призваны помочь освоить методологию анализа результатов работы при оформлении отчета.

**УДК 54(076.5)
ББК 24я73**

ISBN 978-985-543-714-8

© Бычек И. В., Позняк А. А.,
Ясюкевич Л. В., 2023
© УО «Белорусский государственный
университет информатики
и радиоэлектроники», 2023

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение | 5 |
| Техника безопасности и общие правила работы в химической лаборатории | 5 |
| Химическая посуда | 6 |
| Нагревательные приборы | 8 |
| Взвешивание | 9 |
| Измерение температуры | 10 |
| Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам | 10 |
| Правила построения графиков | 11 |
| Лабораторная работа № 1. КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ | 13 |
| 1.1. Теоретическая часть | 13 |
| 1.1.1. Скорость физико-химических процессов | 13 |
| 1.1.2. Равновесие в физико-химических процессах | 20 |
| 1.2. Экспериментальная часть | 24 |
| 1.2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ ... | 24 |
| 1.2.2. Зависимость скорости реакции от температуры | 25 |
| 1.2.3. Зависимость скорости гетерогенной реакции от величины поверхности реагирующих веществ | 27 |
| 1.2.4. Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия ... | 27 |
| 1.2.5. Влияние температуры на состояние равновесия | 28 |
| 1.3. Контрольные задания | 29 |
| Лабораторная работа № 2. ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ | 30 |
| 2.1. Теоретическая часть | 30 |
| 2.1.1. Способы выражения концентрации растворов | 31 |
| 2.1.2. Количественные характеристики процессов диссоциации | 33 |
| 2.1.3. Обменные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей | 39 |
| 2.2. Экспериментальная часть | 45 |
| 2.2.1. Сильные и слабые электролиты. Зависимость степени диссоциации от природы электролита | 45 |
| 2.2.2. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита | 46 |
| 2.2.3. Гидролиз солей. Образование кислых и основных солей при ступенчатом гидролизе | 48 |
| 2.2.4. Влияние температуры на степень гидролиза солей | 49 |
| 2.3. Контрольные задания | 49 |
| Лабораторная работа № 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ | 50 |
| 3.1. Теоретическая часть | 50 |
| 3.1.1. Электродные потенциалы | 51 |
| 3.1.2. Гальванические элементы | 54 |
| 3.1.3. Явление поляризации в гальванических элементах | 56 |
| 3.1.4. Процессы электролиза | 57 |
| 3.2. Экспериментальная часть | 61 |
| 3.2.1. Установление химической активности металлов в водных растворах электролитов и их положения в электрохимическом ряду активностей | 61 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.2. Определение стандартной ЭДС химического гальванического элемента ... | 62 |
| 3.2.3. Электролиз растворов солей на инертных электродах | 63 |
| 3.3. Контрольные задания | 65 |
| Лабораторная работа № 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ | 66 |
| 4.1. Теоретическая часть | 66 |
| 4.2. Экспериментальная часть | 70 |
| 4.2.1. Коррозия, возникающая при контакте двух металлов, различных по природе | 70 |
| 4.2.2. Коррозия, возникающая при образовании микрогальванопар | 70 |
| 4.2.3. Активирующее действие ионов Cl^- на процессы коррозии | 71 |
| 4.2.4. Анодные и катодные защитные покрытия | 71 |
| 4.2.5. Протекторная защита | 72 |
| 4.2.6. Катодная защита (электрозащита) | 73 |
| 4.3. Контрольные задания | 74 |
| Лабораторная работа № 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ | 75 |
| 5.1. Теоретическая часть | 75 |
| 5.1.1. Номенклатура комплексных соединений | 76 |
| 5.1.2. Диссоциация комплексных соединений | 77 |
| 5.2. Экспериментальная часть | 79 |
| 5.2.1. Получение анионных комплексов | 79 |
| 5.2.2. Получение катионных комплексов | 81 |
| 5.2.3. Разрушение менее прочного комплекса за счет образования более устойчивого | 81 |
| 5.2.4. Влияние концентрации на комплексообразование. Обратимая диссоциация комплексов | 82 |
| 5.2.5. Получение соединения, содержащего комплексные катион и анион | 83 |
| 5.2.6. Обменные реакции с участием комплексных соединений | 83 |
| 5.2.7. Комплексные соединения с органическими лигандами | 84 |
| 5.3. Контрольные задания | 85 |
| Лабораторная работа № 6. ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ | 86 |
| 6.1. Теоретическая часть | 86 |
| 6.2. Экспериментальная часть | 92 |
| 6.2.1. Получение металлов методом вытеснения из соединений | 92 |
| 6.2.2. Получение металлов методом электролиза водных растворов электролитов | 94 |
| 6.2.3. Восстановительные свойства металлов | 94 |
| 6.2.4. Взаимодействие металлов с разбавленными минеральными кислотами | 95 |
| 6.2.5. Взаимодействие металлов с концентрированными минеральными кислотами | 96 |
| 6.2.6. Взаимодействие металлов со щелочами | 97 |
| 6.2.7. Пассивирование алюминия и разрушение пленки Al_2O_3 хлорид-ионами | 97 |
| 6.3. Контрольные задания | 98 |
| Рекомендуемая литература | 99 |
| Приложение | 100 |

Введение

Техника безопасности и общие правила работы в химической лаборатории

До начала выполнения лабораторных работ студент должен пройти инструктаж по технике безопасности, запомнить и усвоить основные правила работы в химической лаборатории, которые выработаны для получения лучших результатов при наименьшей затрате сил, времени и материалов. Это необходимо для исключения несчастных случаев при работе с реактивами, посудой и приборами.

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать осторожность, помня, что неаккуратность, недостаточное знание свойств веществ и устройства приборов, которые используются при выполнении лабораторных работ, могут привести к несчастным случаям.

Работы с кислотами и щелочами следует проводить таким образом, чтобы реактивы не попали на лицо, руки и одежду.

При разбавлении концентрированной серной кислоты ее нужно лить в воду, а не наоборот, поскольку в результате сильного разогревания возможно разбрызгивание кислоты.

Все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории следует немедленно убрать.

В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителем.

Без указания и разрешения преподавателя не проводить никаких опытов.

В химической лаборатории запрещается принимать пищу и напитки!

Химическая лаборатория оборудована специальными лабораторными столами, на которых размещены реактивы, необходимая посуда и приборы. Есть также вытяжной шкаф, в котором проводят работы с агрессивными, ядовитыми и неприятно пахнущими веществами.

За каждым студентом в лаборатории закрепляется рабочее место. Во время проведения опыта на рабочем месте не должно быть ничего лишнего, все предметы следует расставить в определенном порядке, так чтобы их удобно было брать. Работать в химической лаборатории необходимо аккуратно, соблюдая тишину.

Приходить в лабораторию в верхней одежде недопустимо!

В работе нужно пользоваться только незагрязненными реактивами, чистой посудой. Если какие-либо реактивы или лабораторные принадлежности отсутствуют, следует обратиться к лаборанту.

Склянки с реактивами общего пользования должны находиться на определенном месте, их нельзя переносить на рабочие столы. Склянки с жидкими реактивами следует держать за дно, а не за горлышко, во избежание откола и падения склянки. При использовании жидких реактивов склянку следует держать надписью в ладонь, чтобы при стекании капель раствора по стенкам реактив не повредил надпись.

Работать в лаборатории необходимо без лишней торопливости, не проливая и не просыпая реактивы. Если количество препарата окажется бóльшим, чем необходимо, то излишки во избежание загрязнения реактивов следует выбросить в емкость для отходов, а не возвращать в склянку. По этой причине нельзя путать пробки от склянок с реактивами. Чтобы взять необходимое количество вещества, следует использовать чистые сухие шпатели, а для жидкостей – пипетки. Отношение к приборам и реактивам должно быть бережным.

После окончания работы необходимо вымыть использованную посуду. Изделия из стекла следует тщательно очистить от механических загрязнений специальными ершиками. Далее следует привести в порядок рабочее место, убедиться, что закрыты водопроводные краны, отключены нагревательные приборы.

Химическая посуда

Все работы в химической лаборатории проводят с применением химической посуды и необходимых приборов. Некоторые виды химической посуды имеются в любой лаборатории: пробирки, химические стаканы, колбы, воронки, пипетки, бюретки и т. д. Химическую посуду изготавливают из особых сортов стекла, отличающихся химической и термической стойкостью.

Пробирки используют для проведения разнообразных опытов с небольшим количеством реактивов. Один миллилитр раствора приблизительно соответствует 1 см по высоте пробирки при ее диаметре 1 см. Пробирки, на которых нанесены деления, называют мерными, или калиброванными.

Химические стаканы – тонкостенные емкости различных объемов. Они бывают термостойкие и нетермостойкие; простые и мерные, на которых сделаны метки, указывающие объем. Химические стаканы применяют для самых разнообразных работ: приготовления растворов, осаждения, фильтрования, нагревания. При нагревании стаканы надо ставить на асбестированную сетку. При растворении твердых веществ раствор перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником.

Воронки служат для переливания жидкостей и для фильтрования. При переливании жидкости воронку не следует заполнять до краев. Воронка не должна плотно закрывать отверстие склянки, в которую переливают жидкость, иначе вытесняемый воздух будет затруднять переливание и придется время от времени приподнимать воронку. Во избежание этого можно закрепить воронку в кольце штатива (рис. В.1).

Мерная посуда применяется для измерения объема жидкостей. Это могут быть цилиндры, стаканы, мензурки с нанесенными на них делениями, но точность такой мерной посуды невелика. Для точных измерений объемов жидкостей используют пипетки (рис. В.2) и бюретки (рис. В.3).

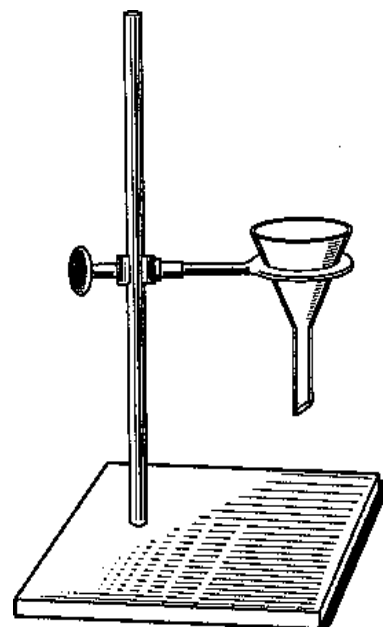


Рис. В.1. Воронка, закрепленная в кольце штатива

Пипетки применяют двух типов: с расширением (пипетка Мора) и калиброванные. Пипетки с расширением служат для отмеривания определенного объема жидкости, который обычно указан на расширенной части пипетки или на трубке выше расширения. Градуированную пипетку можно использовать для отмеривания разных объемов жидкостей.

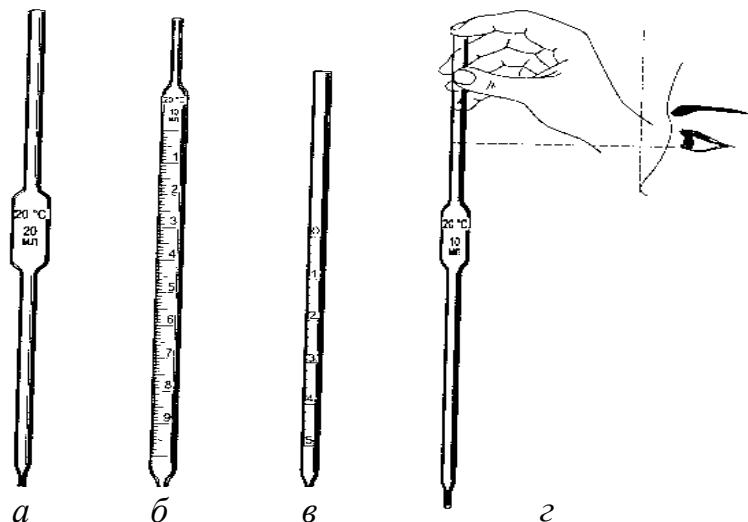


Рис. В.2. Пипетки:

a – пипетка Мора; *б* – калиброванная пипетка;
в – микропипетка; *г* – положение пипетки
 при установлении мениска на уровне метки

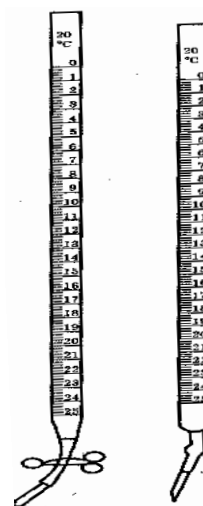


Рис. В.3. Бюретки

Бюретки рассчитаны на разные объемы, с их помощью измеряют объем с точностью до 0,03–0,05 мл. Бюретки – стеклянные калиброванные трубки с оттянутой нижней частью. Внизу они снабжены устройством, препятствующим произвольному вытеканию раствора, – краном или резиновым наконечником с зажимом. Для работы бюретку укрепляют в штативе в вертикальном положении. С помощью крана или зажима можно отбирать растворы из бюретки по каплям. Емкость бюреток от 2 до 100 мл. Точность измерения объема составляет 0,1 %. Чем меньше емкость бюретки, тем больше точность измерения объема.

Колбы изготавливают различной емкости и формы: плоскодонные, конические, круглодонные. Колбы применяют для проведения эксперимента, хранения растворов или дистиллированной воды.

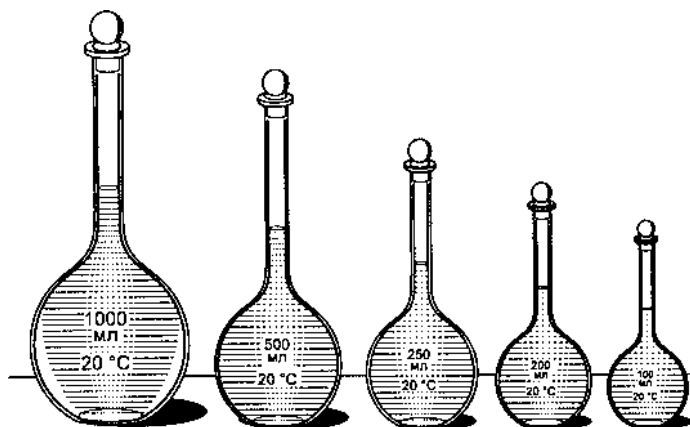


Рис. В.4. Мерные колбы разного объема

Мерные колбы (рис. В.4) служат для приготовления растворов точных концентраций, применяемых в химико-аналитических работах. Они отличаются от других колб формой и бывают различной емкости от 25 мл до 2 л. Точность измерения – 0,12 %. Мерные колбы имеют длинное узкое горло, на котором есть кольцевая метка – риска.

При приготовлении растворов заданных концентраций в мерную колбу с помощью воронки выливают отмеренный объем жидкости или всыпают порошкообразное вещество, воронку ополаскивают несколько раз водой. Доливают воды примерно до половины объема колбы, закрывают колбу пробкой и, перемешивая жидкость круговыми движениями, добиваются полного растворения содержимого. Нельзя держать колбу за шарообразную часть, чтобы не нагреть рукой жидкость, находящуюся в колбе. Это приведет к расширению жидкости и повлияет на точность приготовления раствора. Воду доливают порциями, перемешивая раствор, пока уровень жидкости не будет на 1–2 см ниже метки на горлышке колбы. Далее воду добавляют по каплям, доводя уровень строго до метки по нижнему уровню мениска. Для перемешивания жидкости колбу закрывают пробкой и, удерживая ее пальцем, переворачивают колбу вверх дном 15–20 раз. Воздушный пузырь должен проходить по всей высоте колбы от дна до пробки.

Мерные цилиндры (рис. В.5, а) – цилиндрические стеклянные сосуды с нанесенными на них делениями. Мерные стаканы (рис. В.5, б) отличаются от обычных химических тем, что градуированы. Мензурки (рис. В.5, г), мерные стаканы и кружки (рис. В.5, в) бывают различных форм и объемов, используются они в тех случаях, когда нужно относительно грубо измерить объем жидкости.

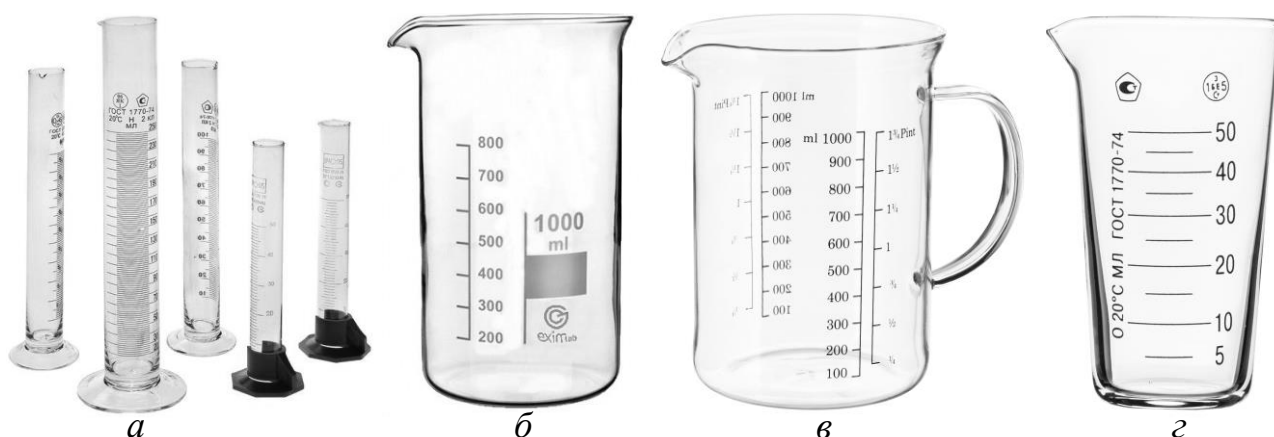


Рис. В.5. Мерная химическая посуда:
а – цилиндры; б – стакан; в – кружка; г – мензурка

Нагревательные приборы

В качестве нагревательных приборов в химических лабораториях обычно используют газовые и спиртовые горелки (спиртовки), электроплитки.

Чтобы включить электронагревательный прибор, соединительный шнур сначала нужно присоединить к прибору, а затем включить в электросеть. При выключении вначале выключают прибор, а потом отключают его из сети.

Нагревание больших объемов растворов в течение длительного времени проводят в стаканах или колбах, используя электроплитку с закрытой спиралью или газовую горелку. Посуду ставят на асбестированную сетку, а не прямо на

плитку. Когда нагревание производят на газовых горелках, используют штативы с закрепленными на них металлическими кольцами, асбестированные металлические сетки или фарфоровые треугольники. Горячие стаканы или колбы надо брать, предохраняя от ожогов руки, например, полотенцем. Для перемещения фарфоровых чашек, тиглей применяют тигельные щипцы.

Иногда при нагревании применяют так называемые водяные или песчаные бани. Водяная баня используется при нагревании до температур, не превышающих 100 °С. Она представляет собой металлическую емкость с набором крышек-колец разного диаметра. Баню заполняют водой и ставят на электроплитку. При работе бани вода испаряется, поэтому ее необходимо периодически доливать. Воду в бане нагревают до кипения или до нужной температуры, измеряя ее термометром. С помощью песчаной бани можно поддерживать температуру 200–300 °С. Песок для песчаной бани надо предварительно просеять, промыть от примеси глины и прокалить для выгорания органических примесей.

Взвешивание

Одной из наиболее важных операций при выполнении лабораторных работ является взвешивание.

В большинстве лабораторных работ по общей химии вполне достаточно проводить взвешивание с точностью до 0,02 г. Этой точности взвешивания удовлетворяют технохимические весы (рис. В.6, а). В настоящее время чаще всего в химической лаборатории используют электронные весы (рис. В.6, б). Достоинствами электронных весов являются простота использования и более высокая точность взвешивания. Технохимические весы обычно помещают непосредственно в лабораторию.

Правила взвешивания на технохимических весах:

1. Весы нельзя переносить с одного места на другое.
2. Обращаться с весами надо очень аккуратно.
3. В начале работы следует проверить:
 - по отвесу – горизонтально ли стоят весы, неправильность положения устраняется с помощью установочных винтов;
 - по отклонению стрелки от середины шкалы в обе стороны во время качания при открытом арретире – находятся ли весы в равновесии. Если отклонения неодинаковы, то следует обратиться к лаборанту.
4. На чашки весов нельзя ставить горячие или грязные предметы.
5. Класть на весы разновес и взвешиваемые предметы, а также снимать их с чашек можно только при арретированных весах.

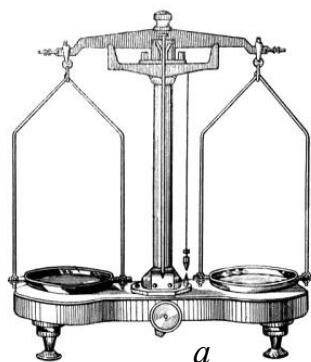


Рис. В.6. Весы:

а – технохимические; б – электронные

6. Взвешиваемый предмет надо класть на левую чашку весов. Химические реактивы взвешивают на часовом стекле, в бюксе или на бумаге.

7. Разновес надо ставить на правую чашку весов и никогда не класть на чашку весов рядом со взвешиваемым предметом.

8. Разновес следует брать только пинцетом. Он должен находиться или на чашке весов, или на своих местах в коробке.

9. Взвешивание считается законченным, когда стрелка весов при открытом арретире не будет отклоняться вправо и влево от нулевой линии.

В течение одной работы все взвешивания должны производиться на одних и тех же весах и одним и тем же разновесом.

Измерение температуры

При проведении лабораторных работ для измерения температуры чаще всего используют стеклянные термометры (рис. В.7). Термометры бывают жидкостные и ртутные. В жидкостных термометрах рабочая жидкость обычно окрашена в синий или красный цвет, и их легко отличить от ртутных.

Хранят термометры в специальных чехлах. Если нужно измерить температуру, подбирают термометр со шкалой, соответствующей температурному интервалу, в котором находится измеряемая температура.

При использовании термометров надо помнить, что их нельзя нагревать выше температуры, на которую они рассчитаны, в противном случае возможен разрыв капилляра. При измерении температуры термометр нужно или закрепить в лапку штатива, используя для этого кусочек резины либо асбеста, или держать рукой за верхнюю часть, не касаясь стенок и дна нагреваемого сосуда. При измерении температуры лабораторные термометры погружают на глубину, обозначенную на термометре, если глубина погружения на термометре не указана, то термометр погружают в измеряемую среду до отсчитываемого деления.

По окончании пользования термометром его нужно вымыть, если на нем имеются загрязнения, и, высушив, поместить в футляр.

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам

Отчет оформляется студентом индивидуально на листах формата А4 с одной стороны листа. После проверки отчета преподавателем работа над ошибками выполняется на чистом листе отчета напротив указанной ошибки.

Отчет представляется по следующей схеме.

Цель работы (приводится к каждой лабораторной работе).

Экспериментальная часть

1. Название опыта

1.1. Ход и данные опыта

Из текста пособия, описывающего методику конкретного опыта, и записей в рабочей тетради выбрать краткую информацию, отражающую:

– уравнение той реакции, на основании которой исследуется данная зависимость;

– условия реакции (концентрации веществ, температура и т. д., обратив внимание на постоянство этих параметров или их изменение);

– порядок выполнения опыта (кратко описать этапы эксперимента). Исключается переписывание инструкции по выполнению опыта из пособия в отчет.

Оформляя данные опыта, полученные результаты представляют в виде таблиц или краткого описания наблюдаемого внешнего признака реакции (изменение окраски, выпадение осадка, выделение газа).

1.2. Расчет и анализ данных

Привести расчетные формулы в общем виде, при необходимости указать последовательность их преобразования, подробно произвести расчеты (подставить данные в формулы), учитывая размерность величин. Построить графические зависимости.

В анализе данных следует объяснить полученные результаты, т. е.:

– установить характер наблюдаемой зависимости;

– объяснить причину наблюдаемой зависимости, используя теоретический материал, изложенный в лекционном курсе и учебной литературе;

– дать ответы на поставленные в ходе опыта вопросы и выполнить все задания каждого опыта.

1.3. Выводы

Вывод делается по каждому опыту как **краткое обобщенное сообщение** о полученном результате. Например: *установлена зависимость (характер влияния, принцип действия и т. д.); показано, что...; результаты опыта согласуются (подтверждают и т. д.) с таким-то теоретическим положением (законом, принципом, правилом и т. д.).*

1.4. Ответы на контрольные вопросы

Условия заданий приводятся полностью в конце отчета. Ответы и решения задач должны быть полными и исчерпывающими.

Отчет о проделанной лабораторной работе должен быть представлен к сдаче на следующем занятии и является необходимым, но не единственным условием защиты темы данной лабораторной работы.

Правила построения графиков

При графической обработке экспериментальных данных применяется прямоугольная система координат. На ось абсцисс наносятся значения независимой переменной x , на ось ординат – значения функции y .

Так как результаты опыта в той или иной степени неточны, то всегда будет наблюдаться разброс точек. Поэтому кривую следует проводить таким образом, чтобы она была плавной и проходила возможно ближе ко всем нанесенным точкам. При обнаружении точек, значительно удаленных от кривой, эксперимент в этой области следует считать ошибочным и данные не учитывать.

Кривая должна занимать почти все поле координат. Для этого в качестве опорных точек при разметке осей следует выбирать не опытные, а округленные и равноотстоящие значения x и y (в интервале, охваченном экспериментом). Например, если значения по оси x меняются в пределах от 0,53 до 0,97 единиц, то ось абсцисс целесообразно ограничить слева значением 0,5, а справа – 1,0. После этого наносятся численные значения результатов наблюдений. Это позволит впоследствии быстро и легко определить координаты любой точки на кривой (рис. В.8).

Соотношение масштабов по координатным осям следует выбирать таким, чтобы кривая не была очень крутой или же очень пологой, т. е. сжатой по одной оси и растянутой по другой. Слишком мелкий масштаб приведет к утрате точности, излишне крупный – к непроизводительной затрате времени на построение графика. Пример неправильно построенного графика показан на рис. В.9.

Графики рекомендуется рисовать на миллиметровой бумаге карандашом. На координатных осях следует указать обозначения величин и размерность данных. В подрисуночных подписях исключается указание величин через буквенные обозначения. Подписи к рисункам размещаются снизу под графиком (см. рис. В.8).

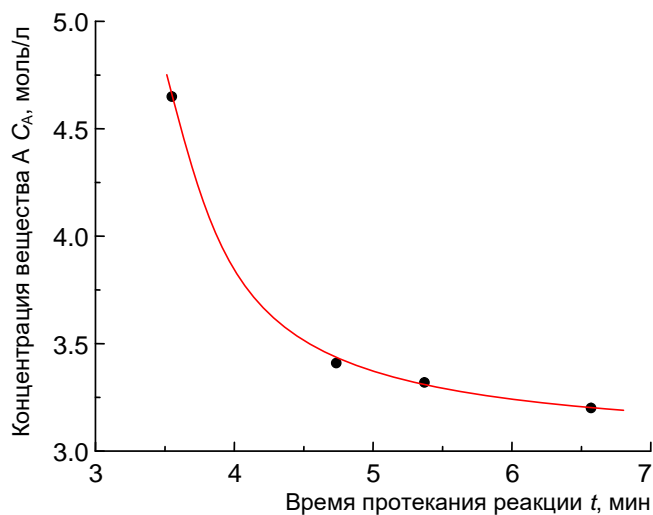


Рис. В.8. Правильно построенный график

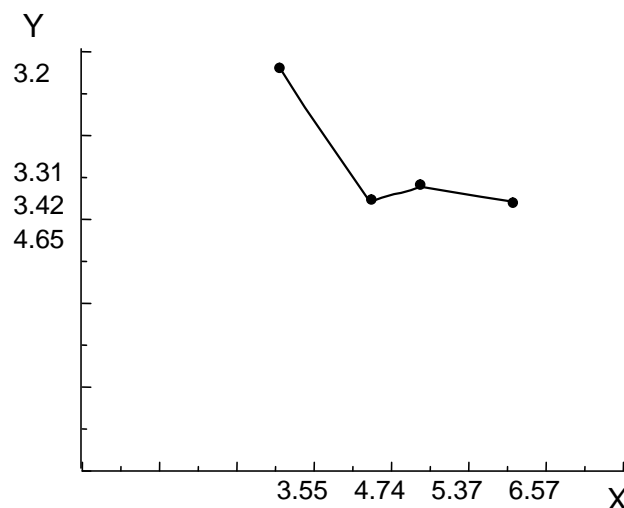


Рис. В.9. Неправильно построенный график

Лабораторная работа № 1

КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Значимость темы. Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания физико-химических процессов. Кинетика позволяет определить, при каких условиях скорость процесса будет достаточной, чтобы его осуществить на практике. Изучение кинетики превращений дает возможность выяснить реальный механизм протекания процесса, что позволяет им управлять.

Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость и равновесие физико-химических процессов.

1.1. Теоретическая часть

1.1.1. Скорость физико-химических процессов

В химической кинетике различают гомогенные и гетерогенные процессы. **Гомогенные процессы** протекают во всем объеме, реагирующие вещества находятся в одной фазе, молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. **Гетерогенные процессы** протекают на границе раздела фаз.

Скорость физико-химического процесса – изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

Выражение для средней скорости процесса имеет вид

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}, \quad v_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta \tau},$$

где $\Delta n = n_2 - n_1$, $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$ (n_1 и n_2 – количество молей изменяющегося в реакции вещества в моменты времени τ_1 и τ_2); V – объем реакционного пространства, л; S – площадь межфазной поверхности, м².

Скорость физико-химического процесса всегда величина положительная, поэтому перед дробью ставят знак «±». Единицы измерения скорости: моль/(л·с), моль/(м²·с).

Количество вещества (моль), отнесенное к занимаемому им объему $\left(\frac{n}{V}\right)$, есть **молярная концентрация (C)**. Поэтому **скорость гомогенной реакции** можно определить как изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Если в моменты времени τ_1 и τ_2 концентрация реагирующего вещества была соответственно C_1 и C_2 , то отношение

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

выражает среднюю скорость гомогенного процесса.

Скорость гетерогенных реакций измеряется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося в единицу времени на единицу поверхности. Так как процесс осуществляется не в объеме твердого вещества, а на

поверхности, концентрация его остается постоянной, поэтому скорость гетерогенных реакций определяется изменением концентрации газов или жидкостей.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газов), присутствия в системе катализаторов, от поверхности взаимодействия реагирующих веществ (в случае гетерогенной реакции) и т. д.

1.1.1.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом химической кинетики – **законом действия масс (ЗДМ)**: *скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для реакции $a A + b B = c C + d D$:

$$v_{\text{гом}} = k C_A^a C_B^b,$$

где $v_{\text{гом}}$ – скорость реакции; k – константа скорости химической реакции; C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ, моль/л; a , b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

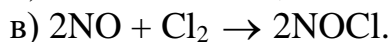
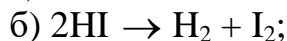
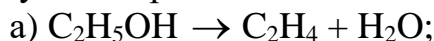
Физический смысл константы скорости (k): k показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях взаимодействующих веществ, равных 1 моль/л.

Константа скорости k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и парциальных давлений (для газов).

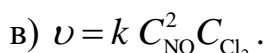
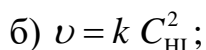
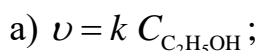
Если реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо концентраций в законе действия масс можно использовать их парциальные давления:

$$v_{\text{гом}} = k P_A^a P_B^b.$$

Пример 1. Напишите выражение закона действующих масс для реакций между газообразными веществами:



Решение:



Ответ: ЗДМ для реакции «а» $v = k C_{C_2H_5OH}$, для реакции «б» $v = k C_{HI}^2$, для реакции «в» $v = k C_{NO}^2 C_{Cl_2}$.

Пример 2. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$,

если:

- увеличить давление в системе в 3 раза;
- уменьшить объем системы в 3 раза;
- повысить концентрацию NO в 3 раза?

Решение

До изменений состояния системы скорость реакции согласно ЗДМ равна $\nu_0 = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$, где C_{NO} и C_{O_2} – начальные концентрации веществ.

а) Вследствие увеличения давления в системе в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет тоже в 3 раза. Для расчета скорости реакции в выражение подставляют наличные на данный момент времени концентрации веществ, поэтому $\nu_1 = k (3C_{\text{NO}}^2)^2 3C_{\text{O}_2} = 27k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$.

Увеличение скорости реакции по отношению к первоначальной определяется соотношением $\frac{\nu_1}{\nu_0} = \frac{27k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}}{k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}} = 27$.

б) Уменьшение объема системы в 3 раза эквивалентно увеличению давления в системе в 3 раза, следовательно, скорость реакции тоже возрастает в 27 раз.

в) При повышении концентрации NO в 3 раза скорость реакции станет равна $\nu_2 = k (3C_{\text{NO}}^2)^2 C_{\text{O}_2} = 9k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$. Сравнивая выражения для ν_0 и ν_2 , находим, что скорость реакции возрастает в 9 раз.

Ответ: скорость реакции в заданиях «а» и «б» возрастает в 27 раз, в задании «в» – в 9 раз.

В случае гетерогенных процессов в закон действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или растворе. Концентрации веществ, находящихся в конденсированной фазе, постоянны и включены в константу скорости.

Пример 3. Напишите выражение закона действующих масс для гетерогенных реакций:

- $\text{CaCO}_{3(т)} \rightarrow \text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$;
- $\text{C}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{2(г)}$;
- $\text{Zn}_{(кр)} + 2\text{HCl}_{(ж)} = \text{ZnCl}_{2(ж)} + \text{H}_{2(г)}$.

Решение:

а) $\nu = k$, т. е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна;

б) $\nu_{\text{гет}} = k C_{\text{O}_2}$ или $\nu_{\text{гет}} = k P_{\text{O}_2}$;

в) $\nu_{\text{гет}} = k C_{\text{HCl}}^2$.

Ответ: ЗДМ для реакции «а» $\nu = k$, для реакции «б» $\nu_{\text{гет}} = k C_{\text{O}_2}$ или $\nu_{\text{гет}} = k P_{\text{O}_2}$, для реакции «в» $\nu_{\text{гет}} = k C_{\text{HCl}}^2$.

В общем случае скорость реакции в гетерогенных процессах пропорциональна поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Так как гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз, то, чем больше поверхность взаимодействия, тем больше вероятность столкновения взаимодействующих частиц, находящихся в разных фазах, и, следовательно, больше скорость гетерогенной реакции.

Закон действия масс справедлив только для простых реакций, протекающих в газах или растворах. Для сложных гомогенных реакций, протекающих в несколько стадий, закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом. Скорость сложных реакций определяется самой медленной (лимитирующей) стадией.

В гетерогенных процессах, отличающихся сложностью и многостадийностью, закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является сама химическая реакция.

1.1.1.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости физико-химического процесса от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа: при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций возрастает примерно в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad \text{или} \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

где v_{T_2} и v_{T_1} – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ; $\Delta T = T_2 - T_1$; γ – температурный коэффициент скорости (значения изменяются от 2 до 4), показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры на 10 градусов. Численное значение γ зависит от природы реагирующих веществ и для данной реакции есть величина постоянная.

Пример 4. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 10 до 30 °С ($\gamma = 3$)?

Решение

При увеличении температуры скорость реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа возрастает: $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$, где $T_2 = 273 + 30 = 303$ К, $T_1 = 273 + 10 = 283$ К, а v_{T_2} и v_{T_1} – скорости реакции при этих температурах. Тогда $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 3^{\frac{303-283}{10}} = 3^2 = 9$, т. е. скорость реакции увеличится в 9 раз.

Ответ: скорость реакции увеличится в 9 раз.

Пример 5. При 353 К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени длится реакция при 293 К, если $\gamma = 2,5$?

Решение

Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость $\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$, где τ_1 и τ_2 – время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 .

Правило Вант-Гоффа в данном случае можно записать в следующем виде:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \text{ откуда } \tau_1 = \tau_2 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 2,5^{\frac{353 - 293}{10}} = 20 \cdot 2,5^6 \text{ с.}$$

Удобно рассчитать τ_1 , прологарифмировав левую и правую части полученного выражения: $\lg \tau_1 = \lg 20 + 6 \lg 2,5 = 1,3010 + 6 \cdot 3,9794 \cdot 10^{-1} = 3,6887$. Тогда $\tau_1 = 10^{3,6887} = 4883 \text{ с} = 1 \text{ ч } 21 \text{ мин } 23 \text{ с}$.

Ответ: при температуре 293 К реакция заканчивается за 1 ч 21 мин 23 с.

Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры связано с возрастанием числа активных молекул, обладающих избыточной энергией. Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы столкновение было эффективным, называется энергией активации E_a . Численное значение E_a зависит от природы реагирующих веществ и катализатора. Чем больше значение E_a , тем меньше скорость химической реакции.

Функциональную зависимость скорости реакции от температуры выражает уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (1.1)$$

где k – константа скорости; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; e – основание натурального логарифма; A – предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции, характеризует общее число столкновений с благоприятной ориентацией и не зависит от температуры).

Энергия активации – минимальная дополнительная энергия, которую нужно сообщить средней энергии частиц, чтобы произошло взаимодействие. По теории Аррениуса не каждое столкновение частиц приводит к химическому взаимодействию. Результативными оказываются только столкновения активных молекул, т. е. молекул, запас энергии которых больше либо равен E_a . Число таких молекул представляет малую долю общего числа частиц и по закону Больцмана выражается через энергию активации множителем $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, называемым экспоненциальным. Уменьшение показателя степени $-\frac{E_a}{RT}$ при повышении температуры является математическим подтверждением увеличения значения экспоненциального множителя, т. е. повышение температуры вызывает

резкое увеличение числа активных молекул. Следовательно, возрастает по экспоненте доля эффективных соударений частиц, обуславливая тем самым экспоненциальную зависимость роста скорости химической реакции при нагревании.

Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать константы скорости (и скорости) реакций при различных температурах:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}, \quad \text{или} \quad \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3 R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}. \quad (1.2)$$

Зная k_{T_1} и k_{T_2} , можно вычислить энергию активации реакции E_a :

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad \text{или} \quad E_a = 2,3 R \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}.$$

Следствие из уравнения Аррениуса (1.1): при увеличении температуры в большей степени растет константа скорости той реакции, энергия активации которой больше.

Энергия активации необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления отталкивания между электронами при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ, таким образом, значение E_a зависит от прочности химических связей. Энергия активации является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Существование энергии активации – характерная черта химических превращений. Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. При уменьшении E_a скорость возрастает, а при $E_a = 0$ реакция протекает мгновенно. Молекула любого вещества потому и существует, что произвольные изменения ее состояния связаны с преодолением энергетического барьера.

Энергетический барьер реакции – энергетический уровень реакции, который создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов. По пути из исходного состояния в конечное система должна преодолеть энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым избытком энергии, бóльшим или равным E_a , могут преодолеть этот барьер и вступить в химическое взаимодействие.

Наглядное представление об энергетическом барьере реакции и энергии активации дает графическое изображение энергетики химических реакций (рис. 1.1). В качестве абсциссы в этих диаграммах используется координата реакции – любой параметр процесса, который изменяется в ходе реакции. По оси ординат откладывается потенциальная энергия всей системы.

Из диаграмм видно, что разность между средней энергией молекул продуктов реакции E_2 и средней энергией молекул исходных веществ E_1 определяет тепловой эффект реакции (ΔH).

ΔH – изменение энтальпии, или теплосодержания системы. Термодинамический тепловой эффект реакции показывает энергетические изменения самой системы в связи с протекающей реакцией.

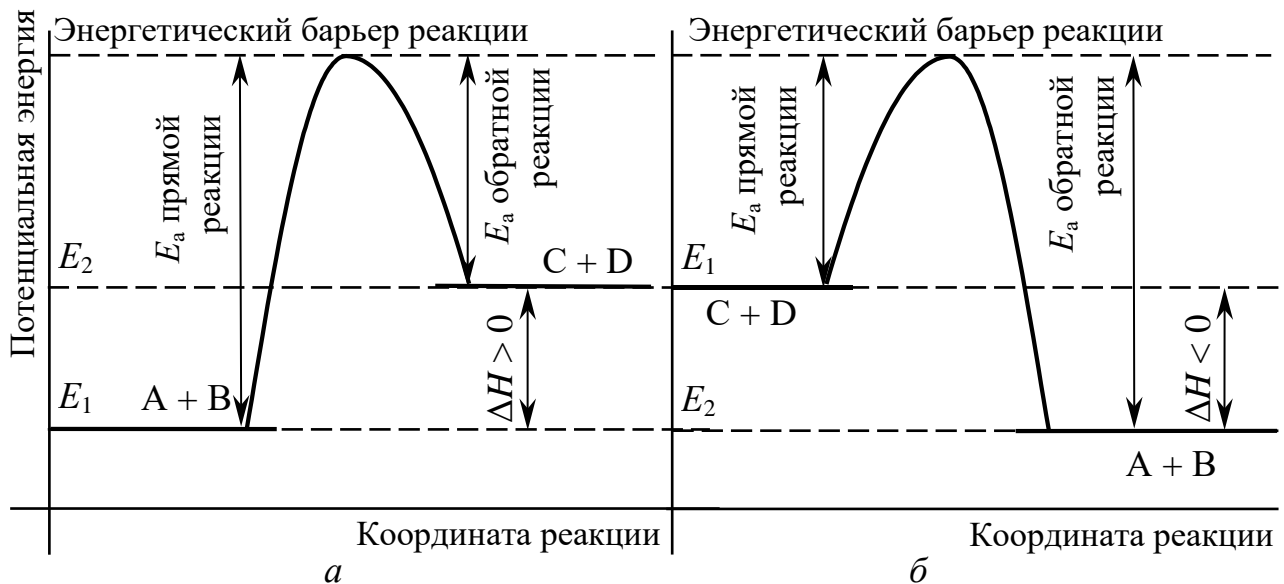


Рис. 1.1. Энергетические диаграммы для реакций $A + B = C + D$:
 a – эндотермической; b – экзотермической

Термохимический тепловой эффект Q показывает энергетические изменения в окружающей среде в результате реакции, причем

$$\Delta H = -Q.$$

Если $E_2 > E_1$, процесс протекает с поглощением тепловой энергии ($Q < 0$, $\Delta H > 0$), реакция эндотермическая (см. рис. 1.1, a).

Если $E_2 < E_1$, процесс протекает с выделением тепла ($Q > 0$, $\Delta H < 0$), реакция экзотермическая (см. рис. 1.1, b).

Пример 6. Скорость некоторой химической реакции при повышении температуры от 300 до 400 К возросла в 2^{10} раза. Определить численное значение энергии активации (E_a).

Решение

Для нахождения значения E_a используем уравнение Аррениуса (1.2), которое в данном случае будет иметь вид

$$\lg \frac{v_{400}}{v_{300}} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{400 - 300}{400 \cdot 300},$$

откуда $E_a = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 400 \cdot 300}{100} \lg 2^{10} = 68,84 \text{ кДж/моль}.$

Ответ: $E_a = 68,84 \text{ кДж/моль}.$

Одним из наиболее распространенных в практике способов изменения скорости процессов является катализ. При катализе реакция протекает через ряд промежуточных стадий, каждая из которых характеризуется определенным значением энергии активации: активаторы уменьшают E_a , ингибиторы (замедлители) увеличивают E_a .

Пример 7. Реакция $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ характеризуется энергией активации 184 кДж/моль без катализатора и 59 кДж/моль в присутствии платинового катализатора.

лизатора. Во сколько раз ускоряется разложение йодоводорода в присутствии катализатора при 25 °С?

Решение

Обозначим константу скорости реакции и энергию активации в отсутствие катализатора k и E_a , а в присутствии катализатора k' и E'_a . Запишем уравнение Аррениуса для k и k' :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad k' = A \cdot e^{\frac{-E'_a}{RT}}.$$

Разделим большее значение константы скорости на меньшее и полученное выражение прологарифмируем:

$$\frac{k'}{k} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}, \quad \ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}, \quad 2,3 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}.$$

Рассчитаем сначала логарифм отношения $\frac{k'}{k}$, а затем само отношение:

$$\lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2,3RT} = \frac{184\,000 - 59\,000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 22, \quad \frac{k'}{k} = 10^{22}.$$

Таким образом, расчетное ускорение реакции равно 10^{22} , но в действительности оно несколько меньше, поскольку в присутствии катализатора уменьшается значение предэкспоненциального множителя, что не учтено в наших расчетах.

Ответ: разложение йодоводорода в присутствии катализатора при 25 °С ускоряется в 10^{22} раз.

1.1.2. Равновесие в физико-химических процессах

По принципу обратимости все физико-химические процессы можно разделить на обратимые, идущие одновременно в двух противоположных направлениях, и необратимые, идущие до конца в данном направлении. Обратимые реакции в закрытой системе при постоянной температуре и давлении идут до состояния равновесия.

Реакцию, протекающую слева направо (\rightarrow), называют прямой, а справа налево (\leftarrow) – обратной.

Химическое равновесие – состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны. Концентрации реагирующих веществ, установившиеся к моменту наступления равновесия, называют равновесными, они остаются постоянными до нарушения химического равновесия.

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} - \text{кинетическое условие равновесия.}$$

Численно химическое равновесие характеризуется величиной константы равновесия. В общем случае для обратимой реакции $aA + bB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} cC + dD$ имеем $v_{\text{пр}} = k_1 C_A^a C_B^b$, $v_{\text{обр}} = k_2 C_C^c C_D^d$, следовательно, $k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c C_D^d$:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \quad (1.3)$$

где K_C – константа равновесия; k_1, k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции; C_C, C_D, C_A, C_B – равновесные концентрации веществ, моль/л; a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для газообразных систем можно использовать равновесные парциальные давления газов. Тогда

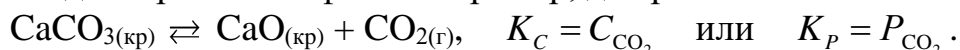
$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}. \quad (1.4)$$

Учитывая тот факт, что в закрытых системах при $T = \text{const}$ молярные концентрации газов пропорциональны их парциальным давлениям, $K_C \neq K_P$. Между константами равновесия K_C и K_P существует следующее соотношение, выведенное из уравнения состояния идеального газа:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n},$$

где Δn – изменение числа молей газообразных реагентов. В конденсированных системах (отсутствие газовой фазы) $K_P = K_C$, т. к. $\Delta n = 0$ ($\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$).

В гетерогенных системах в выражения (1.3), (1.4) не входят концентрации веществ в конденсированной фазе. Например, для равновесной системы



Физический смысл K_C (K_P): константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения системой равновесного состояния. Чем больше численное значение K , тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции и, следовательно, тем с большей скоростью до достижения равновесия идет прямая реакция.

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентраций (парциальных давлений), присутствия катализатора. Введение катализатора в систему не влияет на отношение $\frac{k_1}{k_2}$,

т. е. на K : одинаково уменьшается энергия активации и увеличивается константа скорости как прямой, так и обратной реакций.

Увеличение или уменьшение константы равновесия при изменении температуры определяется соотношением между энергиями активации прямой и обратной реакций. Разность энергий активации прямой и обратной реакций определяет тепловой эффект процесса $|\Delta H| = |E_{\text{а.пр}} - E_{\text{а.обр}}|$.

Если энергия активации прямой реакции больше энергии активации обратной, что характерно для *эндотермической реакции* ($\Delta H > 0, Q < 0$), то с увеличением температуры скорость прямой реакции увеличится больше, чем скорость обратной (увеличение k_1 больше увеличения k_2 – следствие из уравнения

Аррениуса). Следовательно, повышение температуры увеличивает константу равновесия эндотермической реакции, т. к. отношение $\frac{k_1}{k_2}$ увеличивается.

Если энергия активации прямой реакции меньше энергии активации обратной, что характерно для экзотермической реакции ($\Delta H < 0$, $Q > 0$), то с увеличением температуры скорость обратной реакции увеличится больше, чем скорость прямой (увеличение k_2 больше увеличения k_1 – следствие из уравнения Аррениуса). Следовательно, повышение температуры уменьшает константу равновесия экзотермической реакции, т. к. отношение $\frac{k_1}{k_2}$ уменьшается.

1.1.2.1. Влияние изменения внешних условий на положение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях: концентрации, температуре, давлении. При изменении одного из этих условий равновесие нарушается вследствие неодинакового изменения скоростей прямой и обратной реакций. Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом, или смещением, положения равновесия. Если скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции, равновесие смещается вправо. Если скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной, то равновесие смещается влево. С течением времени в системе устанавливается новое химическое равновесие, которое характеризуется равенством скоростей ($v'_{\text{пр}} = v'_{\text{обр}}$) и новыми равновесными концентрациями всех веществ в системе.

Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая ослабляет это воздействие.

Применительно к трем основным типам внешнего воздействия – изменению концентрации, давления и температуры – принцип Ле Шателье трактуется следующим образом:

1. При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в направлении той реакции, по которой это вещество расходуется; при уменьшении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

2. При изменении температуры изменяются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Следовательно, для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак теплового эффекта реакции. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$, $Q < 0$), при понижении температуры – в сторону экзотермической ($\Delta H < 0$, $Q > 0$).

3. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газа, т. е. в сторону понижения давления; при уменьшении давле-

ния равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, т. е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

Пример 8. При каком воздействии (повышение температуры, уменьшение давления, увеличение давления) равновесие реакции смещается вправо

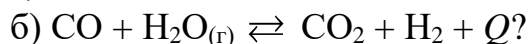


Решение

Данная реакция экзотермическая, поэтому повышение температуры в соответствии с принципом Ле Шателье вызовет смещение равновесия в направлении эндотермической реакции, т. е. влево. Все вещества в системе – газы. В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону реакции, приводящей к меньшему количеству молей газов, т. е. в сторону образования H_2O . Следовательно, повышение давления в системе смещает равновесие реакции вправо.

Ответ: равновесие реакции смещается вправо при увеличении давления.

Пример 9. Как будет влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях:



Как изменится численное значение константы равновесия реакции «а» при увеличении температуры?

Решение

а) В уравнении обратимой реакции принято указывать тепловой эффект для прямой реакции. В данном случае прямая реакция эндотермическая и нагревание в соответствии с принципом Ле Шателье способствует прямой реакции, равновесие сместится в сторону продуктов реакции. Повышение температуры смещает равновесие в этой системе в сторону прямой реакции, следовательно, численное значение константы равновесия увеличится.

В ходе прямой реакции увеличивается число молекул газа, поэтому увеличение давления способствует обратной реакции, и равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье смещается в сторону исходных веществ.

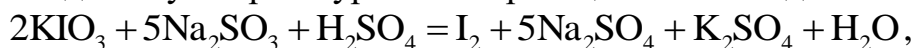
б) В данном случае прямая реакция экзотермическая, поэтому при нагревании равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье сместится в сторону обратной реакции. Давление не влияет на положение равновесия, т. к. в ходе реакции число молекул газа не изменяется.

Ответ: а) равновесие реакции при увеличении температуры смещается в сторону продуктов реакции, численное значение константы равновесия увеличится, повышение давления смещает равновесие в сторону обратной реакции; б) при нагревании равновесие сместится в сторону обратной реакции, изменение давления не влияет на положение равновесия в данной системе.

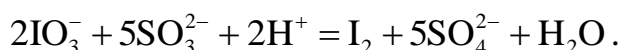
1.2. Экспериментальная часть

1.2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Для наблюдения зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ используем реакцию взаимодействия раствора йодата калия (KIO_3) с раствором сульфита натрия (Na_2SO_3) в присутствии серной кислоты и крахмала (индикатора на свободный йод). Процесс взаимодействия протекает в несколько стадий. Суммарное уравнение реакции имеет вид



в ионной форме



Считая началом реакции момент смешивания растворов реагентов, а концом – момент выделения свободного йода (появление синей окраски), можно установить время реакции (τ) по секундомеру и определить относительную

скорость реакции как $\frac{1}{\tau}$. Изменяя концентрацию раствора одного из реагентов,

можно установить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре.

Для выполнения опыта используйте следующие растворы: раствор А (0,002 н. раствор йодата калия), раствор Б (0,02 н. раствор сульфита натрия, содержащий в 500 мл 0,02 н. раствора Na_2SO_3 50 мл 2 н. раствора серной кислоты и 50 мл 1%-го раствора крахмала). *Реакция проводится при постоянной температуре (комнатной), постоянной концентрации йодата калия (раствор А) и переменной концентрации сульфита натрия (раствор Б, табл. 1.1).*

Порядок выполнения опыта. Приготовьте, используя мерный цилиндр, раствор Б пяти различных концентраций согласно табл. 1.1.

Таблица 1.1

Результаты эксперимента по изучению зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

| Номер стакана | Объем, мл | | Относительная концентрация раствора Б (нормальность) | Время τ , с | Относительная скорость реакции $\nu = \frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}$ |
|---------------|-----------|-----------------------|--|------------------|--|
| | раствор Б | дистиллированная вода | | | |
| 1 | 10 | 0 | 0,02 | | |
| 2 | 10 | 5 | 0,0133 | | |
| 3 | 10 | 10 | 0,01 | | |
| 4 | 10 | 15 | 0,008 | | |
| 5 | 10 | 20 | 0,0066 | | |

После приготовления ряда растворов Б возьмите две пробирки, в одну из них внесите пипеткой 20 капель раствора А, в другую – из стакана № 1 20 капель приготовленного раствора Б (первый вариант концентрации). Быстро слейте растворы (*раствор Б влейте в раствор А*) и одновременно включите секундомер (в процессе опыта пробирку не встряхивайте). В момент появления синего окрашивания выключите секундомер. Данные внесите в табл. 1.1. Затем в том же порядке выполните опыт со стаканами 2–5. Для каждого варианта опыта рассчитайте относительную скорость процесса ($\frac{1}{\tau}$, с⁻¹) и внесите в табл. 1.1.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, откладывая по оси абсцисс относительную концентрацию раствора сульфита натрия, по оси ординат – относительную скорость реакции.

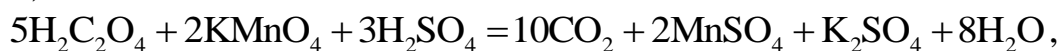
2. Объясните, почему и как при изменении концентрации сульфита натрия изменяется скорость исследуемой реакции. С чем это связано согласно кинетической теории Аррениуса?

3. Какой кинетический закон устанавливает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ? Запишите математическое выражение этого закона для исследуемой реакции. Подтверждает ли полученный в опыте результат выполнение этого закона для исследуемой реакции?

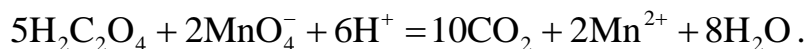
4. Сделайте вывод о влиянии концентрации на скорость реакции.

1.2.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Для изучения зависимости скорости реакции от температуры воспользуемся реакцией окисления щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) перманганатом калия (KMnO_4) в присутствии серной кислоты. Уравнение реакции имеет вид



в ионной форме



В кислой среде ион MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} , в результате цвет раствора изменяется: от красно-фиолетового цвета (цвет иона MnO_4^-) до бледно-розового (цвет иона Mn^{2+} при большой концентрации) или бесцветного (при малой концентрации). Реакция проводится при постоянной концентрации реагирующих веществ и переменной температуре (табл. 1.2).

Порядок выполнения опыта. Возьмите 8 пробирок и поместите в 4 из них по 20 капель 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В остальные 4 пробирки внесите в каждую 20 капель KMnO_4 и 20 капель концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (строго соблюдайте указанную последовательность смешивания раство-

ров!). Охладите полученные смеси в стакане с холодной водой или под струей холодной воды до комнатной температуры.

Поместите пробирку с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и пробирку со смесью KMnO_4 и H_2SO_4 в отверстие крышки, которой закрыт химический стакан, заполненный на $\frac{2}{3}$ объема подогретой до $30\text{ }^\circ\text{C}$ водой. Контроль температуры осуществляйте с помощью спиртового термометра (пробирки и термометр не должны касаться дна стакана). Выдержите пробирки с растворами в течение 1,5–2 мин, затем перелейте содержимое пробирки с подкисленным перманганатом калия в пробирку со щавелевой кислотой, не вынимая последнюю из стакана. Отметьте время по секундомеру с момента смешения растворов до полного их обесцвечивания и данные внесите в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Результаты эксперимента по изучению зависимости скорости реакции от температуры

| Номер опыта | Температура $t, \text{ }^\circ\text{C}$ | Время от начала реакции до конца $\tau, \text{ c}$ | Относительная скорость реакции $v = \frac{1}{\tau}, \text{ c}^{-1}$ |
|-------------|---|--|---|
| 1 | 30 | | |
| 2 | 40 | | |
| 3 | 50 | | |
| 4 | 60 | | |

Затем в той же последовательности выполните варианты опыта 2–4 при температурах 40, 50, 60 $^\circ\text{C}$. Для каждого варианта опыта рассчитайте относительную скорость реакции ($\frac{1}{\tau}, \text{ c}^{-1}$) и данные внесите в табл. 1.2.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Рассчитайте температурный коэффициент в интервалах: 30–40 $^\circ\text{C}$ $\left(\frac{v_{40^\circ\text{C}}}{v_{30^\circ\text{C}}}\right)$, 40–50 $^\circ\text{C}$ $\left(\frac{v_{50^\circ\text{C}}}{v_{40^\circ\text{C}}}\right)$, 50–60 $^\circ\text{C}$ $\left(\frac{v_{60^\circ\text{C}}}{v_{50^\circ\text{C}}}\right)$, вычислите его среднее значение ($\gamma_{\text{ср}}$). Выполняется ли для исследуемой реакции правило Вант-Гоффа? От каких факторов зависит численное значение γ ?

2. Постройте график зависимости скорости реакции от температуры, отложив по оси абсцисс температуру, по оси ординат – относительную скорость. Какой вид имеет полученная зависимость?

3. Объясните, почему при увеличении температуры увеличивается скорость исследуемой реакции. Как это связано с изменением числа активных частиц? Из какого теоретического положения это следует? Запишите его математическое выражение.

4. Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

1.2.3. Зависимость скорости гетерогенной реакции от величины поверхности реагирующих веществ

Порядок выполнения опыта. В две пробирки поместите одинаковое количество (по одному полному микрошпателью) мела и мрамора. По возможности одновременно влейте в пробирки одинаковые объемы (по 5 мл) 10%-го раствора соляной кислоты. Наблюдайте выделение газа в обеих пробирках. Отметьте, в какой из пробирок выделение газа закончится быстрее.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

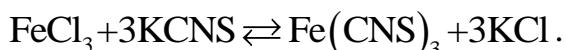
1. Напишите уравнения реакций взаимодействия мела и мрамора с соляной кислотой, учитывая, что мел и мрамор имеют одинаковую химическую формулу CaCO_3 . Запишите выражение закона действия масс для каждой реакции.

2. Объясните различие скоростей реакций. Какой фактор и как в данном случае влияет на увеличение скорости реакции? Дайте обоснованный ответ на основании теоретического материала.

3. Сделайте вывод о влиянии величины поверхности реагирующих веществ на скорость реакции.

1.2.4. Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие исследуется при постоянной температуре на примере реакции взаимодействия хлорного железа (FeCl_3) с роданидом калия (KCNS):



Так как реакция обратима, то при смещении равновесия вследствие изменения концентрации реагирующих веществ интенсивность красного окрашивания раствора, обусловленного образованием роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, будет изменяться.

Порядок выполнения опыта. Налейте в химический стакан 5 мл 0,01 н. раствора FeCl_3 и добавьте 5 мл 0,01 н. раствора KCNS (или NH_4CNS). Полученный раствор разлейте в четыре пробирки. В первую пробирку добавьте 3–5 капель концентрированного раствора FeCl_3 , во вторую – 2–3 капли концентрированного раствора KCNS , в третью поместите немного твердого KCl (или NH_4Cl) и встряхните пробирку несколько раз, чтобы ускорить растворение соли. Сравните интенсивность окраски полученных растворов с цветом раствора в четвертой пробирке (контрольной). Результаты наблюдений запишите в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Результаты эксперимента по изучению влияния концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия

| Номер пробирки | Добавленное вещество | Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление) | Направление смещения равновесия (\rightarrow , \leftarrow , \rightleftharpoons) |
|----------------|----------------------|--|---|
| 1 | FeCl_3 | | |
| 2 | KCNS | | |
| 3 | KCl | | |
| 4 | Контрольная | | |

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Выразите кинетическое условие равновесия исследуемой реакции. **При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:**

1. Выразите кинетическое условие равновесия исследуемой реакции.

2. Запишите ЗДМ для прямой и обратной реакции. Используя ЗДМ, объясните, как изменится скорость и какой реакции (прямой или обратной) при *каждом* указанном (см. табл. 1.3) изменении концентрации веществ? К чему это приведет? В каком направлении смещается равновесие в каждом случае?

3. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Подтверждает ли установленное в ходе опыта изменение скорости реакций принцип Ле Шателье?

4. Запишите выражение константы равновесия (K_C) для данной равновесной системы. Зависит ли численное значение константы равновесия от концентрации реагирующих веществ?

5. Сделайте общий вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия.

1.2.5. Влияние температуры на состояние равновесия

При взаимодействии йода с крахмалом образуется вещество сложного состава – йодокрахмал, синего цвета. Реакцию можно представить схемой



Изменение интенсивности синего окрашивания йодокрахмала позволяет следить за сдвигом химического равновесия при изменении температуры.

Порядок выполнения опыта. В пробирку налейте 4–5 мл раствора крахмала и добавьте несколько капель 0,1 н. раствора I_2 до появления синего окрашивания. Разделите содержимое пробирки на две. Нагрейте одну пробирку с раствором, поместив ее в стакан с горячей водой. Затем охладите ее до комнатной температуры (под проточной водой), наблюдая в обоих случаях за изменением окраски растворов и сравнивая ее с контрольной.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Почему при повышении температуры в большей степени (результат опыта) увеличивается скорость обратной реакции? Объясните, как это связано с энергией активации и тепловым эффектом реакции. В каком направлении смещается равновесие?

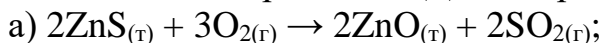
2. Подтверждает ли установленное в ходе опыта изменение скорости реакций принцип Ле Шателье?

3. Как изменится численное значение константы равновесия данной реакции при повышении температуры? Сделайте общий вывод о зависимости константы равновесия от температуры.

4. Сделайте вывод о влиянии температуры на положение химического равновесия обратимой реакции.

1.3. Контрольные задания

1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



Как изменится их скорость, если для реакции «а» увеличить объем в 2 раза, для реакции «б» повысить температуру на 20 К ($\gamma = 3$) и уменьшить давление в 3 раза? Ответ подтвердите расчетами.

2. Вычислите скорость реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ при 30 °С и концентрации N_2O_4 , равной 0,014 моль/л, если известны энергия активации $E_a = 58,52$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 10^{15}$.

3. Константа равновесия реакции $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(г)}$ при температуре 767 К равна 3,2. Рассчитайте значение K_c этой реакции при 298 К, если равновесные концентрации веществ равны (моль/л): 0,8 (SO_2); 0,4 (O_2); 3,2 (SO_3). Установите направление смещения равновесия в системе при понижении температуры. Какая это реакция экзо- или эндотермическая? Как изменится концентрация SO_3 при понижении давления в системе? В каком случае и как изменится (увеличится или уменьшится) значение константы равновесия? Ответ поясните.

Лабораторная работа № 2 ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Значимость темы. Электролиты играют важную роль в науке и технике. Они участвуют в электрохимических и многих биологических процессах. Растворы электролитов находят разнообразное применение в технологии получения полупроводников и изготовления полупроводниковых приборов, при очистке веществ, в химических источниках тока, при травлении металлов и полупроводников. Изучение свойств электролитов важно для выяснения механизмов электролиза и коррозии металлов, создания новых топливных элементов, электрохимических преобразователей информации. В последующем знание этой темы позволяет понять физико-химические процессы, идущие на границе раздела фаз с участием заряженных частиц, прогнозировать осуществимость окислительно-восстановительных реакций.

Цель работы: изучить влияние различных факторов на степень диссоциации электролитов и характер гидролиза солей.

2.1. Теоретическая часть

Электролиты – вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Электропроводность электролитов обусловлена наличием в них подвижных ионов. Растворы (расплавы) электролитов называют ионными проводниками, или проводниками второго рода. К электролитам относятся водные растворы кислот, оснований и солей, а также расплавы многих солей, оксидов, оснований, гидридов металлов.

Электролитическая диссоциация – процесс распада растворенного вещества на ионы под действием полярных молекул растворителя.

Электролитической диссоциации подвергаются ионные соединения и молекулярные соединения с полярной ковалентной связью в полярных растворителях, среди которых важнейшим является вода. При электролитической диссоциации в воде ионы гидратированы, т. е. окружены оболочкой из молекул воды, свободные ионы в водных растворах отсутствуют. Уравнения электролитической диссоциации обычно записываются в упрощенной форме без указания гидратной оболочки.

Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы: положительно заряженные – катионы (Na^+ , Al^{3+} , Cu^{2+}) и отрицательно заряженные – анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-). При этом раствор остается в целом электронейтральным: алгебраическая сумма зарядов ионов равняется нулю.

С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называется вещество, отщепляющее в водном растворе ионы H^+ , основанием – отщепляющее ионы OH^- . Соли – соединения, диссоциирующие на катионы металлов и одноатомные либо многоатомные анионы кислотного остатка. Далее будут рассмотрены только водные растворы электролитов.

2.1.1. Способы выражения концентрации растворов

Основной количественной характеристикой растворов является концентрация, которая отражает содержание растворенного вещества в единице массы, единице объема раствора или растворителя. Наиболее часто употребляют следующие способы выражения концентрации:

1. **Массовая доля** (ω) – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Массовая доля растворенного вещества выражается в долях единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} \text{ (доли)} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} \cdot 100 (\%), \quad (2.1)$$

где $m(A)$ и $m(B)$ – масса растворенного вещества А и масса растворителя В соответственно.

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, – это масса растворенного вещества в 100 г раствора. Например, если известно, что используется 10%-й раствор вещества А, то это означает, что в 100 г такого раствора содержится 10 г растворенного вещества.

2. **Молярная концентрация** (C_M) – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m(A)}{MV} = \frac{n}{V}, \text{ моль/л,}$$

где M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л;

n – количество вещества, моль $\left(n = \frac{m(A)}{M} \right)$.

Молярная концентрация раствора записывается следующим образом: $C_M(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л. Обозначение 0,1 М HCl эквивалентно предыдущей записи.

3. **Эквивалентная (нормальная) концентрация** (C_H) – число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_H = \frac{m(A)}{\mathcal{E}_{\text{вещ}} \cdot V} = \frac{n_3}{V}, \text{ моль/л,}$$

где $\mathcal{E}_{\text{вещ}}$ – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль; n_3 – количество

вещества эквивалента, или число эквивалентов, моль $\left(n_3 = \frac{m(A)}{\mathcal{E}_{\text{вещ}}} \right)$.

Нормальная концентрация раствора записывается следующим образом: $C_H(\text{HCl}) = 0,1$ моль экв/л. Обозначение 0,1 н. HCl эквивалентно предыдущей записи.

Пример 1. Вычислите молярную и нормальную концентрации серной кислоты в растворе с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 \%$. Плотность раствора $\rho = 1,1$ г/см³.

Решение

Запись $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15 \%$ означает, что 15 г серной кислоты содержится в 100 г раствора, воды – 85 г.

Для расчета молярной концентрации раствора определим массу кислоты в 1 л раствора (1000 мл или 1000 см³). Так как $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$, то масса 1 л раствора равна 1100 г. Исходя из пропорции

15 г кислоты содержится в 100 г раствора,
 x г кислоты содержится в 1100 г раствора,

масса H₂SO₄ будет равна

$$x = \frac{15 \cdot 1100}{100} = 165 \text{ г.}$$

Молярная масса H₂SO₄ равна 98 г/моль. Следовательно,

$$C_M = \frac{165}{98} = 1,68 \text{ моль/л.}$$

Так как эквивалентная масса H₂SO₄ равна 49 г/моль, то

$$C_H = \frac{165}{49} = 3,37 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_M = 1,68 \text{ моль/л}$; $C_H = 3,37 \text{ моль/л}$.

Примечание. При пересчете нормальной концентрации на молярную одного и того же раствора (и наоборот) следует помнить, что эти способы выражения концентрации либо равны (например, одноосновные кислоты), либо молярная концентрация меньше нормальной во столько раз, во сколько молярная масса вещества больше эквивалентной массы.

Пример 2. Вычислите массовую долю, молярную и нормальную концентрации раствора H₃PO₄, полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см³ воды, если плотность его 1,031 г/см³.

Решение

Массу 282 см³ воды можно принять равной 282 г, поэтому масса полученного раствора равна 18 + 282 = 300 г. Используя уравнение (2.1), получаем

$$\omega = \frac{18}{300} \cdot 100 \% = 6 \% .$$

Так как плотность раствора равна 1,031 г/см³, то масса 1 л раствора равна 1031 г. Отсюда находим массу кислоты в 1 л раствора:

$$\frac{300}{1031} = \frac{18}{x}, \quad x = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61,86 \text{ г.}$$

Молярность раствора получим делением числа граммов в 1 л раствора на молярную массу H₃PO₄ (97,99 г/моль): $C_M = 61,86/97,99 = 0,63 \text{ моль/л}$.

Нормальность раствора получим делением числа граммов в 1 л раствора на эквивалентную массу H_3PO_4 ($\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{n_{\text{H}^+}} = 97,99/3 = 32,66$ г/моль):

$$C_{\text{H}} = \frac{61,86}{32,66} = 1,89 \text{ моль экв/л.}$$

Ответ: $\omega = 6\%$; $C_M = 0,63$ моль/л; $C_{\text{H}} = 1,89$ моль экв/л.

Пример 3. Какие объемы 40%-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,25$ г/мл) и 10%-го раствора этой же кислоты ($\rho = 1,06$ г/мл) необходимо взять для приготовления 2 л 15%-го раствора ($\rho = 1,08$ г/мл)?

Решение

Определим массу 2 л полученного 15%-го раствора и массу кислоты в нем:

$$m_{15\%} = \rho \cdot V = 1,08 \cdot 2000 = 2160 \text{ г;}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = m_{15\%} \cdot \omega = 2160 \cdot 0,15 = 324 \text{ г.}$$

Обозначим через x массу 40%-го раствора ($x = m_{40\%}$), тогда масса азотной кислоты в нем составит $0,4x$. Поскольку при разбавлении или концентрировании растворов масса растворенного вещества не изменяется, то в 10%-м растворе масса азотной кислоты будет равна $324 - 0,4x$.

Масса HNO_3 , равная $324 - 0,4x$, составляет 10 % массы всего раствора, откуда масса 10%-го раствора, согласно (2.1), равна $10 \cdot (324 - 0,4x)$.

Выразим массу полученного 15%-го раствора как $2160 \text{ г} = x + 10 \cdot (324 - 0,4x)$. Откуда $x = m_{40\%} = 360 \text{ г}$.

$$\text{Объем 40\%-го раствора равен } V_{40\%} = \frac{m_{40\%}}{\rho_{40\%}} = \frac{360}{1,25} = 288 \text{ мл.}$$

Масса 10%-го раствора равна $2160 - 360 = 1800$ г. Его объем соответственно равен $V_{10\%} = \frac{1800}{1,06} = 1698$ мл.

Ответ: 288 мл 40%-го раствора; 1698 мл 10%-го раствора.

2.1.2. Количественные характеристики процессов диссоциации

2.1.2.1. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты

Количественно процесс диссоциации электролитов характеризуется степенью диссоциации (α). Отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул растворенного вещества (N_0) называется степенью диссоциации (α):

$$\alpha = \frac{N}{N_0}.$$

Степень диссоциации оценивает силу электролита, показывая долю молекул вещества, распавшихся на ионы. Электрическая проводимость растворов электролитов тем выше, чем больше ионов в растворе, т. е. больше степень диссоциации.

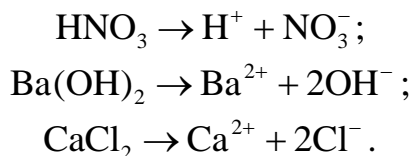
Численное значение α зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньшее или равное единице. По значению α все электролиты условно делят на сильные ($\alpha \rightarrow 1$) и слабые ($\alpha \ll 1$).

К сильным электролитам относятся хорошо растворимые соли, кислоты: галогеноводородные (кроме HF), H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_3$, $HClO_4$, $HMnO_4$, H_2CrO_4 , растворимые основания щелочных и щелочноземельных металлов – $NaOH$, KOH , $RbOH$, $CsOH$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$.

К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты (H_2CO_3 , H_2S , HCN , HF , $HClO$, HNO_2 , H_2SO_3 и др.), многие основания ($Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, гидроксид аммония NH_4OH) и вода (H_2O).

2.1.2.2. Растворы сильных электролитов

Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы, процесс диссоциации протекает необратимо. Например:



Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в значительной степени проявляются силы межйонного взаимодействия, поэтому фактическая (активная) концентрация ионов уменьшается. Количественной характеристикой сил межйонного взаимодействия является коэффициент активности (f). Аналитическая молярная концентрация катионов и анионов (C_{\pm}) связана с активной концентрацией a_{\pm} соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} C_{\pm}.$$

Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5 Z^2 \sqrt{I},$$

где Z – заряд ионов; I – ионная сила раствора электролита, вычисляется по формуле

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2.$$

Здесь C_i – концентрация ионов, моль/л; Z_i – заряд ионов.

В концентрированных растворах сильных электролитов $f \ll 1$, а в разбавленных $f \rightarrow 1$, поэтому для разбавленных растворов сильных электролитов допускается равенство $a_{\pm} \approx C_{\pm}$. Концентрацию ионов C_{\pm} в растворе сильного электролита можно рассчитать по формуле

$$C_{\pm} = n \alpha C_M, \tag{2.2}$$

где n – число ионов данного вида, на которое распадается одна молекула вещества при диссоциации; α – степень диссоциации; C_M – молярная концентрация, моль/л.

Примечание. Определяемая на опыте величина α для сильных электролитов является лишь «кажущейся», т. к. истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100 % ($\alpha = 1$). Поэтому если в условии задачи не указана степень диссоциации сильного электролита, ее следует принять равной 1.

2.1.2.3. Равновесие в растворах слабых электролитов

В растворах слабых электролитов одновременно имеются молекулы и ионы растворенного вещества, процесс диссоциации протекает обратимо и его можно записать в виде



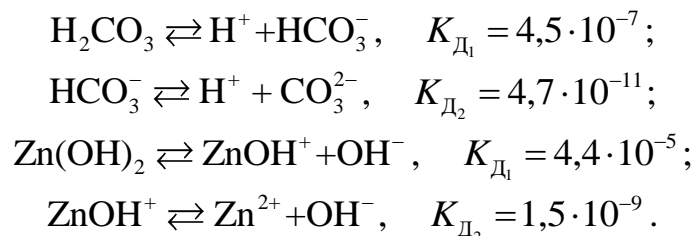
Константа равновесия для процесса диссоциации слабого электролита называется **константой диссоциации** (K_D). Применяв к уравнению закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия (K_C) или в данном случае константы диссоциации (K_D):

$$K_C = K_D = \frac{C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n}{C_{A_m B_n}},$$

где $C_{A^{n+}}$, $C_{B^{m-}}$ – равновесные концентрации ионов в растворе электролита, моль/л; $C_{A_m B_n}$ – концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации (K_D) зависит от природы диссоциирующего вещества, растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше численное значение K_D , тем в большей степени диссоциирует электролит. Численные значения K_D при 298 К некоторых слабых электролитов приведены в прил. (табл. П.1).

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований характерна ступенчатая диссоциация с отрывом одного иона H^+ или OH^- на каждой ступени, при этом значение K_D при переходе от первой к последующим ступеням резко уменьшается:



В связи со ступенчатой диссоциацией многоосновные кислоты способны образовывать кислые соли, многокислотные основания – основные соли.

Взаимосвязь между K_D и α для слабых электролитов устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C_{\text{М}}}{1 - \alpha},$$

где $C_{\text{М}}$ – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

Для электролитов, у которых $\alpha \ll 1$, это выражение упрощается:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 C_{\text{М}}, \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{М}}}}. \quad (2.3)$$

Закон разбавления Оствальда выражает зависимость степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора. Из соотношения (2.3) следует, что степень диссоциации слабого электролита увеличивается при его разбавлении, т. е. уменьшении начальной концентрации.

Для слабых электролитов, диссоциирующих ступенчато, $n = 1$, поэтому концентрация ионов в растворе с учетом выражения (2.3) определяется по формуле

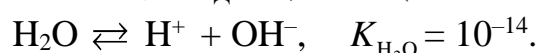
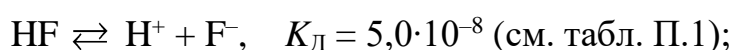
$$C_{\pm} = \alpha C_{\text{М}} = \sqrt{K_{\text{д}} C_{\text{М}}}, \quad \text{моль/л.} \quad (2.4)$$

Равновесие в растворах электролитов, как и всякое физико-химическое равновесие, сохраняется неизменным при определенных условиях. Основным фактором, позволяющим смещать положение равновесия в растворах слабых электролитов, является изменение концентрации ионов. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) смещает равновесие в сторону недиссоциированных молекул, степень диссоциации при этом уменьшается.

Пример 4. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,01 М растворе фтороводородной кислоты HF.

Решение

В растворе в результате электролитической диссоциации кислоты устанавливается равновесие



Оба электролита слабые, но из сравнения констант следует, что основной процесс, определяющий концентрацию ионов водорода в растворе, – диссоциация самой кислоты, поэтому, решая задачу, будем учитывать только диссоциацию кислоты (в дальнейшем будем поступать аналогично).

Концентрация ионов водорода зависит от концентрации раствора и степени диссоциации: $C_{\text{H}^+} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{М}}(\text{HF})$. Так как при диссоциации HF образуется один ион водорода, то $n = 1$. Степень диссоциации слабого электролита (при условии $\alpha \ll 1$) определяется соотношением (2.3)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{М}}}} = \sqrt{\frac{6,6 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}} = \sqrt{6,6 \cdot 10^{-2}} = 0,257.$$

Теперь можно рассчитать концентрацию ионов водорода:

$$C_{\text{H}^+} = 1 \cdot 0,257 \cdot 0,01 = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Для расчета C_{H^+} можно сразу использовать выражение (2.4):

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{M}}} = \sqrt{6,6 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_{\text{H}^+} = 2,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2.1.2.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь слабым электролитом, участвует в кислотно-основном равновесии растворенных в ней электролитов. Процесс электролитической диссоциации воды в соответствии с уравнением



количественно характеризуется константой равновесия $K_{\text{дH}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$.

Численное значение $K_{\text{дH}_2\text{O}}$ при 298 К определено экспериментально по данным электропроводности воды и равно $1,86 \cdot 10^{-16}$. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$ практически равна ее мольной концентрации $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$ моль/л (1000/18) и является постоянной величиной. Произведение двух постоянных $K_{\text{д}}$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, называемую константой воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$), или ионным произведением воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{д}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Величина ионного произведения воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$) остается постоянной при неизменной температуре (298 К) не только в чистой воде, но и в любом водном растворе кислот, оснований и солей. Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}.$$

В чистой воде $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}$ моль/л.

Характер водной среды растворов оценивается концентрацией ионов водорода в этих средах: в нейтральной среде $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л; в кислых – $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л; в щелочных – $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ моль/л. Более удобна количественная характеристика среды раствора – водородный показатель.

Водородный показатель (рН) – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}.$$

Гидроксильный показатель (рОН) – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид-ионов в растворе:

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}. \quad (2.5)$$

Тогда при 298 К:

$\text{pH} = \text{pOH} = 7$ – нейтральная среда;

$\text{pH} < 7$ – кислая среда;

$\text{pH} > 7$ – щелочная среда.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (2.6)$$

Пример 5. Вычислить pH раствора гидроксида натрия, полученного при растворении 0,4 г NaOH в 1 л воды.

Решение

Запишем уравнение диссоциации щелочи:



Из уравнения диссоциации видно, что для расчета pH вначале следует рассчитать концентрацию в растворе гидроксид-ионов OH^- , а затем воспользоваться соотношениями (2.5) и (2.6) для расчета pOH и pH раствора гидроксида натрия.

Для определения концентрации ионов OH^- необходимо знать молярную концентрацию раствора KOH. Считаем, что объем раствора при внесении 0,4 г щелочи в 1 л воды не меняется:

$$C_{M(\text{NaOH})} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \cdot V} = \frac{0,4}{40 \cdot 1} = 0,01 \text{ моль/л}.$$

Тогда, используя соотношение (2.2), рассчитаем концентрацию OH^- в растворе:

$$C_{\text{OH}^-} = n \cdot \alpha \cdot C_{M(\text{NaOH})} = 1 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,01 \text{ моль/л}.$$

Определив концентрацию ионов OH^- в растворе, найдем pOH по формуле (2.5), а затем воспользуемся соотношением (2.6) для расчета pH раствора:

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 10^{-2} = 2;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12.$$

Ответ: $\text{pH} = 12$.

Пример 6. Вычислить pH 0,49 %-го раствора ортофосфорной кислоты, учитывая только первую степень диссоциации. Плотность раствора $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

Решение

Для определения величины pH раствора необходимо рассчитать концентрацию ионов водорода. Запишем уравнение диссоциации кислоты по первой степени:



Для определения концентрации ионов водорода необходимо знать молярную концентрацию раствора H_3PO_4 . Масса 1 л раствора H_3PO_4 с учетом указанной в условии задачи плотности равна 1000 г.

Определим массу кислоты в 1 л раствора:

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \omega \cdot m_{\text{р-ра}} = 0,0049 \cdot 1000 = 4,9 \text{ г}.$$

Молярная концентрация раствора составит

$$C_{M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)V} = \frac{4,9}{98 \cdot 1} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Для расчета C_{H^+} используем выражение (2.4)

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{д}} C_M} = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

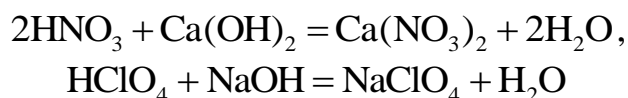
$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 1,9 \cdot 10^{-2} = 1,72.$$

Ответ: pH = 1,72.

2.1.3. Обменные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей

В растворах электролитов реагирующими частицами являются ионы. Обменные реакции, протекающие в растворе электролитов без изменения степени окисления элементов, идут в направлении связывания ионов, т. е. образования малорастворимых веществ (осадка или газов) или слабых электролитов. Это объясняется тем, что в результате протекания таких процессов один или несколько видов ионов выводятся из сферы реакции, что в соответствии с принципом Ле Шателье должно привести к ее более полному протеканию.

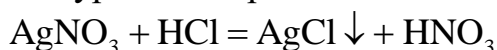
Сущность протекающих процессов в растворах электролитов наиболее полно выражается при записи ионно-молекулярных уравнений, в которых сильные электролиты записываются в ионной форме, а остальные вещества – в молекулярной. Например, уравнения реакций нейтрализации сильных кислот сильными основаниями



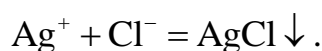
выражаются одним и тем же ионно-молекулярным уравнением



из которого следует, что эти процессы сводятся к образованию слабого электролита – воды. Аналогично уравнение реакции



выражает процесс образования осадка AgCl из ионов Ag^+ и Cl^-



Для составления ионно-молекулярных уравнений в данном случае необходимо знать растворимость солей в воде.

Гидролиз солей – обменное взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабого электролита.

Гидролизу подвергаются растворимые соли, в состав которых входят ионы, являющиеся производными слабых электролитов. В большинстве случаев реакции гидролиза сопровождаются изменением характера среды раствора.

Характер образовавшихся продуктов гидролиза и характер среды зависят от природы растворенной соли. В зависимости от природы соли различают следующие случаи гидролиза солей: гидролиз по катиону, аниону, катиону и аниону одновременно.

При составлении уравнений гидролиза необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не подвергаются гидролизу, т. к. катионы сильных оснований и анионы сильных кислот в растворе только гидратируются, но не образуют с водой слабых электролитов.

2. В гидролизе участвуют только ионы соли, являющиеся производными слабых электролитов.

3. Процесс гидролиза многозарядных катионов или анионов протекает ступенчато, при этом в первую очередь образуется наиболее устойчивая в водном растворе форма (частица).

4. Уравнение реакции гидролиза следует вначале записывать в ионно-молекулярной форме как процесс взаимодействия гидролизующегося иона с молекулой воды.

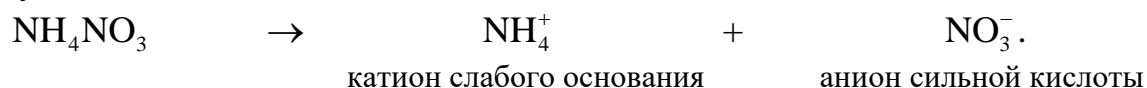
5. Реакция гидролиза в молекулярной форме должна соответствовать ионно-молекулярному уравнению конкретной стадии гидролиза.

6. pH раствора гидролизующейся соли в большинстве случаев отличен от нейтрального из-за накопления ионов H^+ или OH^- в растворе в результате гидролиза.

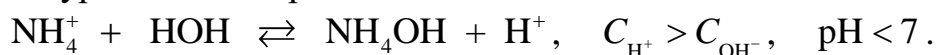
Гидролиз по катиону. Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (NH_4Br , $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $FeSO_4$ и др.). Среда раствора кислая ($pH < 7$).

Составим уравнение гидролиза соли NH_4NO_3 , используя перечисленные выше правила:

1. Запишем процесс диссоциации соли и отметим природу электролитов, образующих соль:

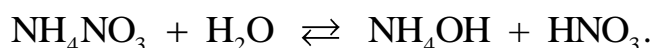


2. Выбрав ион (ионы), способный гидролизаться, запишем ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



К катиону NH_4^+ из воды присоединяется OH^- , образуя слабое основание NH_4OH , в растворе возрастает концентрация ионов водорода, среда становится кислой.

3. Ионно-молекулярному уравнению соответствует молекулярное уравнение гидролиза:

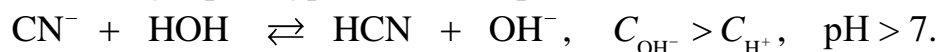


Гидролиз по аниону. Ему подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (K_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , K_3PO_4 и др.). Среда раствора щелочная ($pH > 7$).

Составим уравнение гидролиза соли KCN :

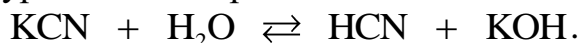


2. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



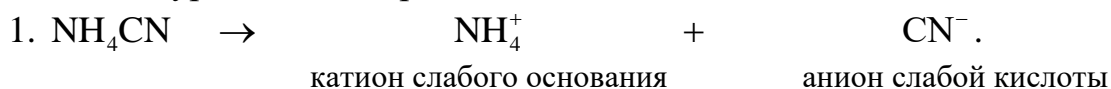
К аниону CN^- из воды присоединяется H^+ , образуя слабую кислоту HCN , в растворе возрастает концентрация ионов гидроксида OH^- , среда становится щелочной.

3. Молекулярное уравнение гидролиза:

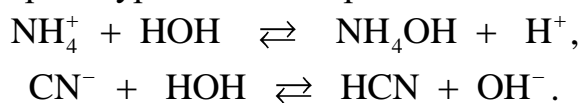


Гидролиз по катиону и аниону. Если соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, то гидролизу подвергается как катион, так и анион. Характер среды определяется сравнением констант диссоциации образующихся слабых электролитов (см. табл. П.1). В случаях $K_{\text{Дкисл}} \cong K_{\text{Досн}}$, $K_{\text{Дкисл}} > K_{\text{Досн}}$, $K_{\text{Дкисл}} < K_{\text{Досн}}$ раствор соответственно будет нейтральным, кислым или щелочным.

Составим уравнение гидролиза соли NH_4CN :

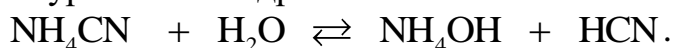


2. Ионно-молекулярные уравнения гидролиза:



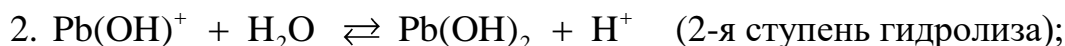
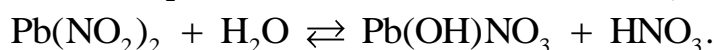
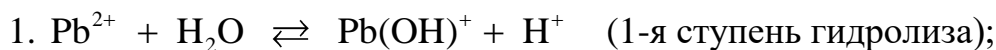
Оба процесса усиливают друг друга за счет связывания образующихся при гидролизе ионов H^+ и OH^- в молекулы H_2O , поэтому такие соли практически гидролизуются полностью.

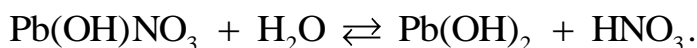
3. Молекулярное уравнение гидролиза:



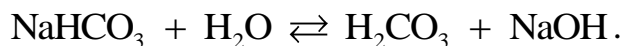
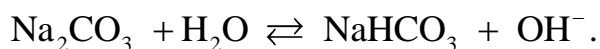
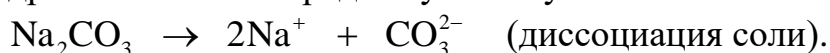
В данном случае реакция раствора будет слабощелочной, поскольку константа диссоциации гидроксида аммония ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) несколько больше константы диссоциации синильной кислоты ($K_{\text{HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$), т. е. основание является более сильным электролитом, чем кислота.

Гидролиз многозарядных ионов (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} и др.) протекает ступенчато в связи со ступенчатой диссоциацией образующихся слабых электролитов. Например, гидролиз по многозарядному катиону протекает следующим образом:





Гидролиз по многозарядному аниону:

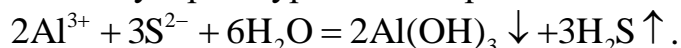


Основные или кислотные остатки, образующиеся на первой ступени гидролиза, являются более слабыми электролитами, чем основания и кислоты, образующиеся на последующих ступенях гидролиза, что обуславливает протекание процесса гидролиза преимущественно по первой ступени. Кроме того, протеканию второй ступени гидролиза препятствует накопление в растворе ионов водорода или гидроксид-ионов (в зависимости от схемы гидролиза), образующихся по первой ступени. Следовательно, продуктами гидролиза будут основные соли, если происходит гидролиз по многозарядному катиону, и кислые соли, если по многозарядному аниону.

Необратимый гидролиз протекает в случае, если в результате гидролиза образуется осадок или газообразное вещество, что полностью смещает равновесие гидролиза. Так, при взаимодействии солей ионов Al^{3+} с растворами сульфидов в осадок выпадает гидроксид алюминия и выделяется сероводород в виде газа:



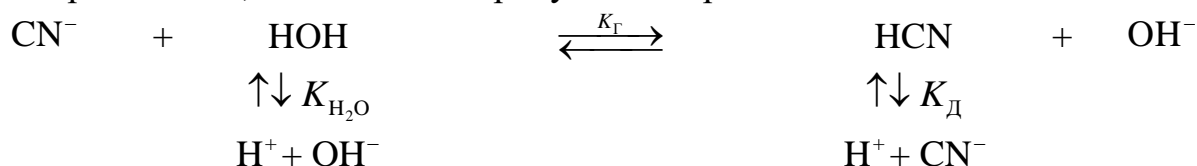
Суммарное ионно-молекулярное уравнение процесса имеет вид



2.1.3.1. Количественные характеристики гидролиза

Количественной оценкой гидролиза являются степень и константа гидролиза. Константа гидролиза (K_{Γ}) – константа равновесия процесса гидролиза. В выражение константы включают концентрации ионов и молекул, участвующих в равновесии, за исключением концентрации воды ($C_{\text{H}_2\text{O}}$), т. к. концентрация воды в разбавленных растворах в процессе гидролиза практически постоянна. Константа гидролиза характеризует глубину протекания процесса и не зависит от концентрации раствора.

Константы гидролиза связаны с константами диссоциации слабых электролитов, образующихся в результате гидролиза, поскольку в водных растворах солей существуют три взаимосвязанных обратимых процесса: диссоциация воды, гидролиз соли, диссоциация продуктов гидролиза:



Установившиеся равновесия характеризуются константами $K_{\text{H}_2\text{O}}$, K_{Γ} , $K_{\text{Д}}$ и связаны между собой:

$$- \text{при гидролизе по аниону } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_{\text{кисл}}}} \quad (K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ при } 298 \text{ К});$$

$$- \text{при гидролизе по катиону } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_{\text{осн}}}};$$

$$- \text{при гидролизе по аниону и по катиону } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_{\text{кисл}}} K_{\text{Д}_{\text{осн}}}}.$$

Каждая ступень гидролиза многозарядных ионов характеризуется своей константой гидролиза. Так, выражения для констант гидролиза с участием двухзарядного аниона по двум ступеням следующие:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_2 \text{ кисл}}}, \quad K_{\Gamma_2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}_1 \text{ кисл}}}, \quad K_{\Gamma_1} > K_{\Gamma_2},$$

где $K_{\text{Д}_1 \text{ кисл}}$ и $K_{\text{Д}_2 \text{ кисл}}$ – константы диссоциации кислоты по 1-й и 2-й ступени (см. табл. П.1).

Степень гидролиза (h) – отношение концентрации ионов, подвергшихся гидролизу, к общему числу ионов, способных гидролизироваться и определяющих их исходной концентрацией в растворе.

Степень гидролиза, как и степень электролитической диссоциации, зависит от природы соли, температуры, концентрации раствора.

Константа гидролиза и степень гидролиза связаны соотношением

$$K_{\Gamma} = h^2 C_M, \quad \text{или} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}}. \quad (2.7)$$

Из полученного выражения следует, что степень гидролиза обратно пропорциональна концентрации гидролизующейся соли.

Для определения характера среды раствора (рН) в результате гидролиза используются следующие соотношения:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = h C_M, \\ \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}, \quad \text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}, \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Для приблизительного практического определения рН растворов используются индикаторы, т. е. вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от характера среды (табл. 2.1). Наиболее часто применяются – лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый.

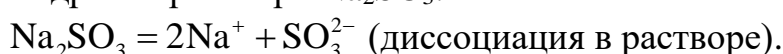
Цветовые формы индикаторов в водных растворах

| Индикатор | Среда | | |
|---------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|
| | кислая (pH < 7) | нейтральная (pH = 7) | щелочная (pH > 7) |
| Лакмус | Красный | Фиолетовый | Синий |
| Фенолфталеин | Бесцветный | Бесцветный | Малиновый |
| Метиловый оранжевый | Красный | Оранжевый | Желтый |

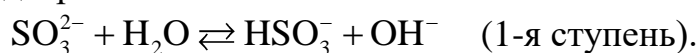
Пример 7. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,2 M раствора Na_2SO_3 , учитывая только первую степень гидролиза.

Решение

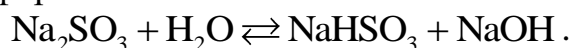
Рассмотрим гидролиз раствора Na_2SO_3 :



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



В молекулярной форме



Константу гидролиза рассчитываем по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}(\text{H}_2\text{SO}_3)}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – величина постоянная, равная 10^{-14} .

Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}.$$

Поскольку константа гидролиза невелика ($< 10^{-5}$), для расчета степени гидролиза воспользуемся следующей формулой:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,59 \cdot 10^{-7}}{0,2}} = 8,92 \cdot 10^{-4}.$$

Для определения pH раствора нужно вычислить равновесную концентрацию ионов OH^- в растворе, образующихся в результате гидролиза Na_2SO_3 :

$$C_{\text{OH}^-} = C_M h, \text{ или } C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\Gamma} C_M};$$

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{1,59 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(1,78 \cdot 10^{-4}) = -\lg(1,78) - \lg(10^{-4}) = -0,25 + 4 = 3,75,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,75 = 10,25.$$

Ответ: $K_{\Gamma} = 1,59 \cdot 10^{-7}$, $h = 8,92 \cdot 10^{-4}$, $\text{pH} = 10,25$.

Глубина протекания гидролиза зависит от следующих условий:

1) природы соли (сила электролитов, образующих соль). Чем слабее электролит, образующий соль (чем меньше его константа диссоциации), тем больше константа гидролиза и тем глубже протекает процесс;

2) температуры. Гидролиз относится к эндотермическим процессам, поэтому константа гидролиза растет с ростом температуры. Кроме того, при нагревании диссоциация воды усиливается в значительно большей степени, чем диссоциация образующихся слабых электролитов. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при нагревании равновесие гидролиза сдвигается вправо, соответственно увеличивается степень гидролиза;

3) концентрации гидролизующейся соли. Это следует из соотношения (2.7), связывающего константу гидролиза, степень гидролиза и концентрацию раствора: уменьшение концентрации гидролизующейся соли (разбавление) приводит к возрастанию степени гидролиза;

4) наличия одноименных ионов. Равновесие гидролиза подвижно и может быть смещено: усилению гидролиза способствует выведение из сферы реакции продуктов гидролиза в виде слабых электролитов; ослаблению гидролиза способствует введение в сферу реакции одноименных ионов H^+ или OH^- .

Рассмотрим влияние указанных факторов на глубину протекания гидролиза раствора соли сульфита натрия (см. пример 7). Чтобы усилить гидролиз этой соли, следует:

- повысить температуру;
- разбавить раствор;
- подкислить раствор, т. е. ввести катионы водорода H^+ , противоположные ионам OH^- , которые накапливаются при гидролизе раствора Na_2SO_3 .

Чтобы подавить гидролиз Na_2SO_3 , следует:

- а) охладить раствор;
- б) увеличить концентрацию соли в растворе;
- в) подщелочить раствор, т. е. ввести ионы OH^- , одноименные образующимся при гидролизе.

2.2. Экспериментальная часть

2.2.1. Сильные и слабые электролиты. Зависимость степени диссоциации от природы электролита

Для выполнения опыта используйте прибор, представленный на рис. 2.1.

Порядок выполнения опыта. Налейте в стакан 150 мл дистиллированной воды, опустите в него соеди-

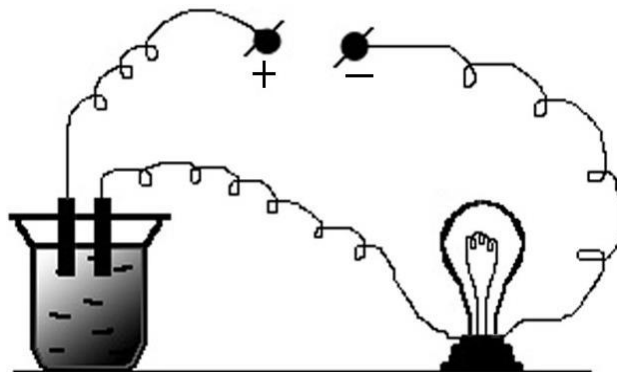


Рис. 2.1. Эскиз установки для наблюдения электропроводности растворов

ненные с электрической лампочкой графитовые электроды таким образом, чтобы они не касались стенок и дна стакана, и присоедините их к источнику постоянного тока. Пропустите в течение 2–3 мин через систему электрический ток, установив на вольтметре напряжение 35–40 В. Наблюдайте, загорится ли лампочка. Отключите прибор.

Повторите опыт в той же последовательности с 1 М растворами сахара, KOH, NaNO₃ (объемы используемых растворов – 150 мл). После проведения каждого опыта электролиты выливайте в исходные емкости, промывайте дистиллированной водой электроды и стакан. По яркости свечения электрической лампочки сделайте заключение об электропроводности исследуемых растворов. Какие из испытанных веществ являются электролитами? Указанным выше способом исследуйте электропроводность 1 М растворов CH₃COOH и NH₄OH (объемы используемых растворов – 150 мл). К сильным или слабым электролитам относятся гидроксид аммония и уксусная кислота? Влейте в один стакан по 75 мл указанных растворов (избыток вылейте в исходные емкости) и снова опустите электроды. Изменилась ли яркость свечения лампочки? К сильным или слабым электролитам относится полученная при смешивании растворов соль ацетат аммония NH₄CH₃COO?

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Отметьте по яркости свечения лампочки сильные и слабые электролиты. Чем измеряется сила электролита и как она зависит от количества ионов в растворе?

2. Запишите уравнения диссоциации исследуемых растворов, а для слабых электролитов также выражения и значения для констант диссоциации (K_d).

3. Сделайте общий вывод о зависимости степени диссоциации от природы электролита.

2.2.2. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

2.2.2.1. Влияние разбавления раствора на степень электролитической диссоциации

Для проведения опыта используйте прибор, представленный на рис. 2.1. В качестве электролита используйте уксусную кислоту CH₃COOH различной концентрации: концентрированную, 1 М и 0,1 М растворы.

Порядок выполнения опыта. Налейте в стакан 150 мл концентрированной CH₃COOH и накройте стакан крышкой с укрепленными в ней электродами. Подключите электроды, соединенные с электрической лампочкой, к источнику питания и пропускайте в течение 2–3 мин постоянный электрический ток. Наблюдайте, загорелась ли лампочка, отметьте яркость ее свечения. Отключите прибор, промойте электроды и стакан дистиллированной водой. После проведения опыта концентрированную уксусную кислоту вылейте в исходную емкость.

Повторите опыт с 1 М и 0,1 М растворами уксусной кислоты. После проведения опыта промытые дистиллированной водой электроды высушите фильтровальной бумагой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Чем объясняется усиление свечения лампочки при разбавлении раствора? В какую сторону сместилось равновесие диссоциации уксусной кислоты и почему?

2. Запишите, исходя из закона разбавления Оствальда, выражение, связывающее степень диссоциации и концентрацию раствора. Сделайте вывод о зависимости степени диссоциации слабого электролита от разбавления раствора.

2.2.2.2. Влияние введения одноименных ионов на степень диссоциации слабых электролитов

Порядок выполнения опыта 1. Налейте в две пробирки по 4 мл 0,1 н. раствора гидроксида аммония NH_4OH , добавьте в них по 1–2 капли раствора фенолфталеина. Как окрашивается фенолфталеин под влиянием гидроксид-ионов OH^- , имеющих в растворе?

В одну из пробирок внесите микрошпателем небольшое количество хлорида аммония NH_4Cl и встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Запишите уравнения диссоциации электролитов NH_4OH и NH_4Cl .

2. Как смещается равновесие диссоциации раствора гидроксида аммония при добавлении к нему хлорида аммония? Как меняются при этом концентрация ионов OH^- в растворе и степень диссоциации гидроксида аммония? Как изменяется (увеличивается или уменьшается) рН раствора гидроксида аммония? Ответ поясните.

3. Повлияет ли и как на степень диссоциации гидроксида аммония добавление к раствору гидроксида натрия? Ответ поясните.

Порядок выполнения опыта 2. В две пробирки налейте по 4 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH , добавьте в них по 1–2 капли метилоранжа. Как окрасился индикатор под влиянием ионов водорода? В одну из пробирок внесите микрошпателем небольшое количество ацетата натрия CH_3COONa и встряхните пробирку до полного растворения соли. Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Запишите уравнение диссоциации электролитов CH_3COOH и CH_3COONa .

2. Как смещается равновесие диссоциации раствора уксусной кислоты при добавлении к ней ацетата натрия? Как меняются при этом концентрация ионов

H^+ в растворе и степень диссоциации уксусной кислоты? Как изменяется (увеличивается или уменьшается) рН раствора уксусной кислоты? Ответ поясните.

3. Повлияет ли и как на степень диссоциации уксусной кислоты добавление к раствору соляной кислоты? Ответ поясните.

4. Сделайте общий вывод о влиянии введения одноименных ионов на степень диссоциации слабого электролита.

2.2.3. Гидролиз солей. Образование кислых и основных солей при ступенчатом гидролизе

2.2.3.1. Реакция среды растворов солей

Порядок выполнения опыта. В три пробирки налейте 4–5 мл дистиллированной воды, добавьте 3–4 капли лакмуса. Одну из пробирок оставьте в качестве контрольной, а в остальные добавьте по одному микрошпателью солей $NaCl$ и $CuCl_2$, встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Какой реакции среды следует ожидать в растворах указанных солей? Как изменилась окраска раствора лакмуса от добавления каждой соли? Растворы солей оставьте для сравнения цвета растворов в следующем опыте.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Объясните, почему не изменилась окраска раствора лакмуса при растворении соли $NaCl$.

2. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза соли $CuCl_2$, укажите рН. Подтверждается ли вывод о характере среды по уравнению гидролиза экспериментом?

3. Объясните, какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса в растворе $CuCl_2$. В результате какого процесса появились эти ионы? Поясните, почему хлорид меди подвергается ступенчатому гидролизу. Преимущественно по какой ступени протекает гидролиз хлорид меди?

4. Сделайте общий вывод, при гидролизе каких солей образуются основные соли.

5. Как избежать гидролиза соли $CuCl_2$ при приготовлении водного раствора? Ответ поясните на основании принципа смещения равновесия гидролиза.

2.2.3.2. Гидролиз карбоната натрия

Порядок выполнения опыта. Налейте в пробирку 4–5 мл дистиллированной воды, добавьте 3–4 капли лакмуса, внесите в нее 1–2 микрошпателя карбоната натрия Na_2CO_3 и встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Внимательно наблюдайте, выделяются ли при растворении соли пузырьки газа? В какой цвет окрасился раствор лакмуса? Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке предыдущего опыта.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза соли Na_2CO_3 с учетом наблюдений в эксперименте, укажите рН. Подтверждается ли вывод о характере среды экспериментом?

2. Объясните, какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса в растворе Na_2CO_3 . В результате какого процесса появились эти ионы? Поясните, почему карбонат натрия подвергается ступенчатому гидролизу. На что указывает отсутствие выделения диоксида углерода при растворении соли?

3. Сделайте общий вывод, при гидролизе каких солей образуются кислые соли.

4. Как избежать гидролиза соли Na_2CO_3 при приготовлении водного раствора? Ответ поясните на основании принципа смещения равновесия гидролиза.

2.2.4. Влияние температуры на степень гидролиза солей

Порядок выполнения опыта. Налейте в пробирку 4 мл дистиллированной воды и внесите в нее 1 микрошпатель CH_3COONa . После растворения соли добавьте 1–2 капли фенолфталеина. В какой цвет окрашивается раствор?

Перелейте половину объема раствора в другую пробирку и нагрейте ее в стакане с горячей водой. Как изменяется окраска раствора при нагревании?

При оформлении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза соли CH_3COONa , укажите pH. Подтверждается ли вывод о характере среды экспериментом?

2. Сделайте вывод об изменении концентрации ионов OH^- в растворе при нагревании на основании изменения окраски индикатора.

3. В каком направлении сместилось равновесие процесса гидролиза? Укажите причину увеличения степени гидролиза соли с повышением температуры раствора.

2.3. Контрольные задания

1. Массовая доля серной кислоты в растворе равна 34 %, плотность раствора – $1,25 \text{ г/см}^3$. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора серной кислоты.

2. Напишите уравнения диссоциации электролитов и на основании расчетов объясните различие в значениях pH следующих 0,1 М растворов: HNO_3 и HNO_2 , NaOH и NH_4OH .

3. Составьте в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения гидролиза солей бромида цинка и сульфита калия. Вычислите pH 0,2 н. растворов указанных солей. Укажите факторы, увеличивающие степень гидролиза этих солей.

Лабораторная работа № 3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

Значимость темы. Электрохимия составляет основу важных технологических решений в прикладной электрохимии; среди них – получение алюминия, магния, синтез органических соединений с высокой селективностью и выходом продукта, гидроэлектрометаллургия, гальванотехника, производство химических источников тока, хемотроника, защита металлов от коррозии. Быстро растущий спрос на автономные источники электроэнергии стимулирует поиски новых электрохимических систем повышенной удельной мощности, энергоемкости и сохранности. Все более широкое распространение получают различные электрохимические методы анализа, электрофизические и электрохимические методы обработки. Развитие электрохимии позволяет не только существенно совершенствовать уже имеющиеся технологические решения, но и разрабатывать новые перспективные методы, в том числе с высокой степенью автоматизации технологических процессов.

Цель работы: на конкретных примерах изучить электрохимические процессы, протекающие в гальванических элементах и при электролизе водных растворов электролитов.

3.1. Теоретическая часть

Электрохимия – раздел химии, изучающий процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии.

Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

1) процессы превращения химической энергии самопроизвольно идущих окислительно-восстановительных реакций 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. Электроды замыкаются металлическим проводником. Ионным проводником (проводником 2-го рода) служат растворы, расплавы электролитов или твердые электролиты.

Электрод – система, состоящая из двух контактирующих фаз: материала с электронной проводимостью и ионного проводника.

Электроды бывают:

1) инертные (нерастворимые), не способные окисляться в ходе реакции, например графитовые или платиновые;

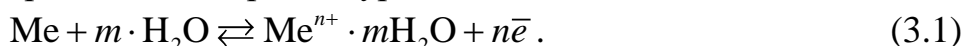
2) активные (растворимые), способные окисляться в ходе реакции. В общем случае это любой металл, кроме благородного. В зависимости от условий эксплуатации некоторые активные металлы могут вести себя как инертные из-за явления пассивации.

Пассивация – явление образования на поверхности металлов оксидных или солевых пленок. Например, алюминий в атмосферных условиях покрывается оксидной пленкой ($4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$).

Скорость электрохимических процессов зависит от природы электролита, его концентрации, величины рН (для водных растворов электролитов), внешних условий (T, P), наличия катализатора, от природы электродов, которая численно характеризуется величиной стандартного электродного потенциала.

3.1.1. Электродные потенциалы

Все металлы характеризуются свойством в большей или в меньшей степени растворяться в воде. Под действием полярных молекул (диполей) воды ионы поверхностного слоя металла отрываются и в гидратированном состоянии переходят в жидкость. При этом пластина металла заряжается отрицательно (из-за появления в ней избыточных электронов), а слой электролита у ее поверхности – положительно (гидратированные катионы металла). В результате электростатического притяжения противоположных зарядов на границе металл – раствор возникает двойной электрический слой и разность потенциалов в нем. С увеличением концентрации катионов у поверхности металла становится вероятным обратный процесс – восстановление ионов металла. Когда скорости указанных процессов сравниваются, в системе устанавливается электрохимическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит от активности металла, концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой химического равновесия, которая для данной гетерогенной системы при $P = \text{const}$ равна

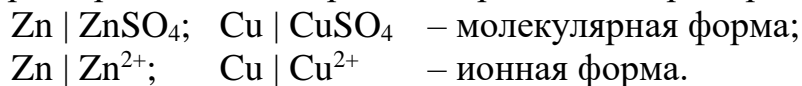
$$K_C = C_{\text{Me}^{n+}} . \quad (3.2)$$

Для активных металлов (Zn, Fe, Cr и др.) равновесие (3.1) смещено вправо ($K_C > 1$). Например, $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ ($K_C = C_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{19}$). При погружении их в водный раствор собственной соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность металла зарядится отрицательно, а раствор электролита – положительно.

Для малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) равновесная концентрация ионов металла в растворе очень мала и равновесие (3.1) смещается влево ($K_C < 1$). Например, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ ($K_C = C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-18}$). При погружении их в водный раствор собственной соли для достижения равновесной концентрации ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и она зарядится положительно, а раствор электролита – отрицательно.

Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется электродным потенциалом ($\phi, \text{В}$).

Схематическое изображение электродов отражает участников электродного равновесия. Вертикальная черта в записи обозначает границу раздела фаз, на которой протекает электродный процесс. Например:



Электроды, обратимые относительно своих ионов в растворе электролита, называются электродами 1-го рода. К ним относятся металлические и газовые электроды: водородный, кислородный.

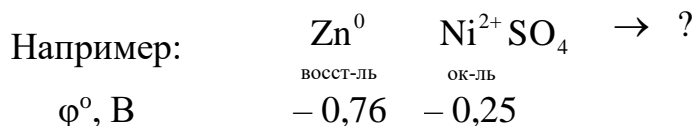
Сопоставить свойства электрохимических систем по их потенциалам можно тогда, когда они находятся в одинаковых условиях. Для этого пользуются понятием стандартного электродного потенциала.

Стандартным электродным потенциалом (φ° , В) называется потенциал, измеренный при стандартных условиях (давление 101,3 кПа, температура 298 К, концентрация потенциалопределяющих ионов 1 моль/л) относительно электрода сравнения. Электродом сравнения является стандартный водородный электрод ($\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}_2\text{SO}_4$) в растворе H_2SO_4 с $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л при давлении $P = 101,3$ кПа.

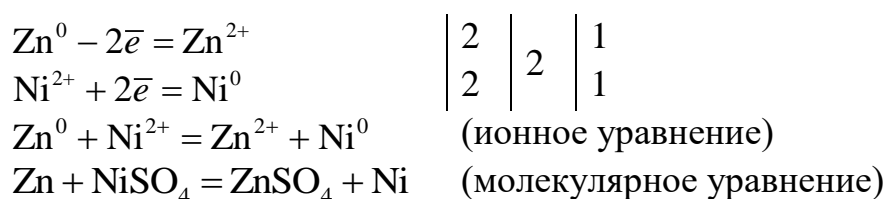
Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль. Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд металлов – ряд напряжений металлов (табл. П.3). Величина φ° металла указывает на меру восстановительной способности атомов металла и меру окислительной способности ионов металла: чем меньше значение φ° , тем ярче выражены восстановительные свойства (способность окисляться); чем больше значение φ° , тем ярче выражены окислительные свойства (способность восстанавливаться).

Из этого следует, что система с меньшим значением потенциала всегда является восстановителем по отношению к системе с большим значением потенциала и условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство

$$\varphi_{\text{окислителя}} > \varphi_{\text{восстановителя}} \quad (3.3)$$



Условие (3.3) выполняется, т. к. $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\circ > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ$, и реакция протекает следующим образом:



Примечания: 1. Ряд напряжений применим только к водным растворам.
2. Из двух возможных реакций предпочтительней та, для которой больше разность значения $\varphi_{\text{окислителя}}$ и $\varphi_{\text{восстановителя}}$.

Потенциал электрода в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать по уравнению Нернста.

3.1.1.1. Металлические электроды

Схема: $\text{Me} | \text{Me}^{n+}$

Уравнения электродных реакций: $\text{Me} - n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+}$, $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}$.

Уравнение Нернста: $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$ ($C_{\text{Me}} = \text{const} = 1$), (3.4)

где $0,059 = \frac{2,3RT}{F} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{96\,500}$; n – число электронов, участвующих в данной электродной реакции.

3.1.1.2. Водородный электрод

Схема: $\text{Pt}, \text{H}_2 | 2\text{H}^+$

Уравнение электродной реакции: $\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$.

Уравнение Нернста: $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}$,

$$\text{или } \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}, \quad (3.5)$$

т. к. $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$; $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$.

3.1.1.3. Кислородный электрод

Схема: $\text{Pt}, \text{O}_2 | 4\text{OH}^-$

Уравнение электродной реакции: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$.

Уравнение Нернста: $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^{\circ} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4}$,

$$\text{или } \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pOH}, \quad (3.6)$$

т. к. $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 0,4 \text{ В}$; $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$; $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$; $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

3.1.2. Гальванические элементы

Гальванический элемент – электрохимическое устройство, в котором самопроизвольно протекает окислительно-восстановительная реакция, при этом процессы окисления и восстановления пространственно разделены и происходят в двойном электрическом слое у электродов, находящихся в замкнутом контуре.

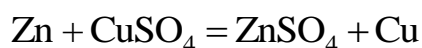
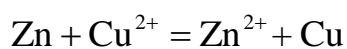
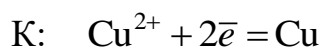
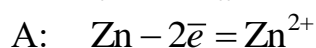
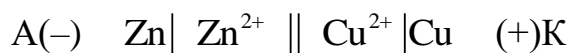
Анод – электрод с меньшим значением потенциала, на нем идут процессы окисления. Катод – электрод с большим значением потенциала, на нем идут процессы восстановления.

Зависимость величин электродных потенциалов от природы электродов и концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование химических и концентрационных гальванических элементов.

Химическим называется гальванический элемент, состоящий из двух электродов различной природы. Примером химического гальванического элемента служит элемент Даниэля – Якоби. Он состоит из цинкового ($Zn|Zn^{2+}$) и медного ($Cu|Cu^{2+}$) электродов (условия стандартные). Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя и замыкания внутренней цепи растворы электролитов соединяются проводником 2-го рода (электролитический мостик). При соединении электродов металлическим проводником, вследствие разности потенциалов ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76 \text{ В} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$) часть электронов с цинковой пластинки перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном электрическом слое у цинка (потенциал его повышается) и у меди (потенциал ее понижается).

Обе системы $Zn|Zn^{2+}$ и $Cu|Cu^{2+}$ стремятся вернуть равновесие за счет окисления цинка $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ и восстановления ионов меди $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$. Этими процессами поддерживается разность потенциалов, обеспечивающая постоянный переход электронов по внешней цепи от цинка к меди – электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO_4^{2-} перемещаются в растворе от медного электрода к цинковому. Суммарное уравнение токообразующей реакции данного элемента имеет вид $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$.

Процессы, описывающие работу гальванического элемента, представляются в виде схемы. Принято, что электрод с меньшим значения потенциала записывают на схеме слева, а с большим потенциалом – справа.



$$E^{\circ} = \varphi_{K}^{\circ} - \varphi_{A}^{\circ} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В,}$$

где E° – стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

Примечание. В условиях, отличных от стандартных, значения потенциалов электродов рассчитываются по уравнению Нернста (3.4).

Главным критерием возможности протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является положительный знак ЭДС, т. е. неравенство

$$E > 0, \quad \text{или} \quad \varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}. \quad (3.7)$$

Пример 1. Составьте схему гальванического элемента, в котором кадмий (Cd) является анодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите значение ЭДС элемента (условия стандартные).

Решение

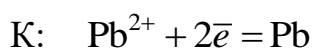
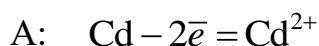
Чтобы составить работающий гальванический элемент ($E > 0$), необходимо правильно подобрать взаимодействующие электрохимические системы с учетом окислительно-восстановительной активности каждой, т. е. выполнить условие $\varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$.

В стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $P = 101,325 \text{ кПа}$, концентрация потенциалопределяющих ионов 1 моль/л) для этой цели используют ряд напряжений металлов (см. табл. П.3). Каждый электрод ($\text{Me}^{n+} / \text{Me}$) этого ряда при сочетании с любым из электродов, стоящих ниже, является отрицательным электродом (анодом) гальванического элемента, на нем протекает реакция окисления, а присоединенный электрод с большим потенциалом является катодом гальванического элемента, на нем протекает реакция восстановления:



При записи схемы элемента электродная реакция процесса с меньшим потенциалом записывается в обратном направлении, а процесса с большим потенциалом – в том виде, в каком она представлена в таблице потенциалов.

Схема гальванического элемента, где бы кадмий служил анодом:



$$E^\circ = \varphi_{\text{к}}^\circ - \varphi_{\text{а}}^\circ = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ = -0,126 - (-0,403) = 0,277 \text{ В}.$$

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает полезную электрическую работу A :

$$A = nF E, \quad (3.8)$$

где nF – количество прошедшего электричества, Кл; n – число электронов – участников в данной электрохимической реакции.

Эта работа совершается за счет самопроизвольно протекающей реакции, при этом свободная энергия Гиббса системы уменьшается, т. е. $A = -\Delta G$ и, следовательно,

$$\Delta G = -nF E . \quad (3.9)$$

В то же время в обратимом процессе при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -2,3 RT \lg K_p , \quad (3.10)$$

где K_p – константа равновесия.

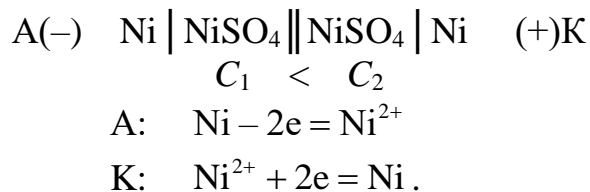
По известному значению ЭДС можно найти константу химического равновесия, определяющую глубину самопроизвольно протекающей реакции элемента:

$$\lg K_p = \frac{n F E^\circ}{2,3 RT} = \frac{n E^\circ}{0,059} , \quad (3.11)$$

где $\frac{2,3RT}{F} = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 / 96500 = 0,059$.

Концентрационный гальванический элемент – элемент, у которого оба электрода одинаковой природы в растворах с различной концентрацией ионов. Работает элемент за счет выравнивания концентрации растворов.

Например, концентрационный элемент составлен из двух металлических электродов:



Возникающая при этом ЭДС зависит от соотношения концентраций ионов

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1} , \quad (3.12)$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации ионов у анода и катода ($C_1 < C_2$).

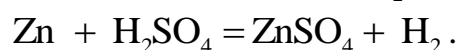
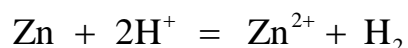
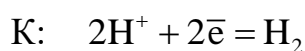
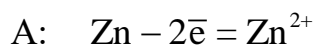
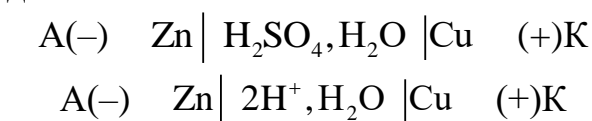
3.1.3. Явление поляризации в гальванических элементах

ЭДС работающего гальванического элемента всегда меньше теоретически рассчитанной. Это обусловлено поляризацией электродов – явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений.

В элементе Даниэля – Якоби окисление анода приводит к увеличению концентрации ионов Zn^{2+} в приэлектродном слое. Потенциал анода увеличивается. У медного катода концентрация ионов Cu^{2+} уменьшается, что приводит к снижению потенциала катода. Изменение потенциала электрода по сравнению с равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе, называется концентрационной поляризацией.

Замкнутая электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите называется химическим гальваническим элементом типа Вольта.

Элемент Вольта состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Поскольку стандартный электродный потенциал цинка ($\varphi^\circ = -0,76 \text{ В}$) меньше, чем потенциал меди ($\varphi^\circ = +0,34 \text{ В}$), то схема записывается в следующем виде:



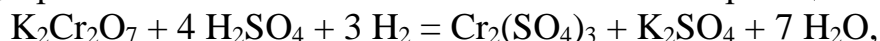
Первоначальное значение ЭДС равно контактной разности стандартных потенциалов цинкового и медного электродов, т. е. 1,1 В.

Потенциал анода увеличивается за счет возрастания в растворе концентрации ионов при окислении анода. Анод поляризуется концентрационно. В то же время поверхность медного катода насыщается водородом, образуется «водородный электрод», т. е. изменяется химическая природа электрода, он поляризуется и ЭДС элемента падает до минимального значения:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,76 \text{ В}.$$

Поляризация, вызванная изменением химической природы электрода, называется химической.

Для уменьшения поляризации используется физическая деполяризация (перемешивание раствора, механическое удаление газа), а также химические деполяризаторы (вещества, вступающие в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию). Например, химическая поляризация, вызванная выделением водорода, снижается под действием сильных окислителей ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , O_2 и др.). Так, в элементе Вольта при добавлении в катодное пространство $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ протекает окислительно-восстановительная реакция



в ионной форме



в результате водород окисляется и выводится из сферы электродной реакции, что приводит к увеличению ЭДС.

3.1.4. Процессы электролиза

Простейшая электролизная система состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, – катод, к положительному – анод.

Количественные характеристики процессов электролиза устанавливаются законами Фарадея.

1-й закон Фарадея: массы (объемы) веществ, претерпевших изменения на электродах, прямо пропорциональны количеству прошедшего электричества:

$$m = kQ = kIt \quad \text{или} \quad V = kIt, \quad (3.13)$$

где k – коэффициент пропорциональности, при этом $k = m$, если $Q = 1$ Кл; m (V) – массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г (л); I – сила тока, А; t – время протекания тока, с.

2-й закон Фарадея: одинаковые количества электричества преобразуют эквивалентные количества веществ:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{V_2^0} = \frac{\mathcal{E}_1}{V_{\mathcal{E}_2}^0}, \quad (3.14)$$

где $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ и $V_{\mathcal{E}_1}^0, V_{\mathcal{E}_2}^0$ – эквивалентные массы и эквивалентные объемы (н.у.) веществ, претерпевших превращения.

Примечание. Для вычисления эквивалентных объемов газообразных веществ необходимо сравнить их мольную и эквивалентную массы. Во сколько раз эквивалентная масса меньше мольной, во столько раз эквивалентный объем меньше мольного объема (22,4 л). Эквивалентный объем водорода равен 11,2 л, эквивалентный объем кислорода – 5,6 л.

Из второго закона Фарадея следует, что при $Q = F = 96\,500$ Кл, $m = \mathcal{E}$ или $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F} \quad \text{или} \quad k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (3.15)$$

где k – электрохимический эквивалент вещества, г/Кл или л/Кл.

Отсюда можно записать уравнение, объединяющее 1-й и 2-й законы Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I t \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I t. \quad (3.16)$$

Следует заметить, что количества веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току (V_T), при этом $V_T < 1$:

$$V_T = \frac{m_{\text{пр}}}{m_p} \quad \text{или} \quad V_T = \frac{Q_p}{Q_{\text{пр}}}. \quad (3.17)$$

С учетом выхода по току (V_T) уравнения (3.16) примут вид

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I t V_T \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I t V_T. \quad (3.18)$$

Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются поляризация и перенапряжение при прохождении тока. Накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (химическая поляризация). При этом в электролизере возникает внутренний гальванический элемент, ЭДС которого направлена встречно внешней ЭДС и называется ЭДС поляризации ($E_{\text{поляр}}$). Для

преодоления поляризации на электроды извне подается избыточное напряжение, называемое перенапряжением (η_k и η_a). Численное значение η зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов, состояния их поверхности, плотности тока j ($j = \frac{I}{S}$, А/м²) и других факторов. При этом $\eta_{\text{газов}} \gg \eta_{\text{Me}}$, отсюда ЭДС разложения электролита будет равна

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{поляр}} + \eta_k + \eta_a. \quad (3.19)$$

Таким образом, характер и скорость процессов электролиза зависят:

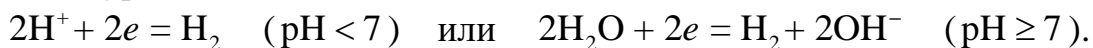
- 1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной потенциала. Чем больше значение ϕ , тем быстрее идет процесс восстановления на катоде; чем меньше ϕ , тем быстрее идет процесс окисления на аноде;
- 2) концентрации частиц в электролите;
- 3) величины перенапряжения, η , В.

Названные факторы позволяют сформулировать правила электролиза.

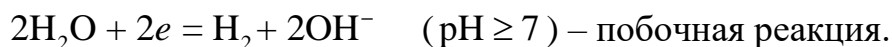
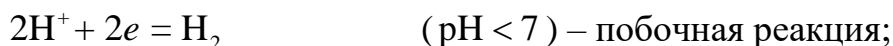
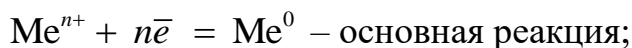
3.1.4.1. Катодные процессы

На катоде могут восстанавливаться катионы Me^{n+} , ионы H^+ ($\text{pH} < 7$), молекулы H_2O ($\text{pH} \geq 7$). Определяя процесс, идущий на катоде, в первую очередь надо установить возможность восстановления катиона металла. При сопоставимой концентрации частиц ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов условно разбивается на три группы:

1. Катионы активных металлов от Li до Al включительно из водных растворов не восстанавливаются, $V_T(\text{Me}) = 0$, а восстанавливается водород по следующим уравнениям:



2. Катионы металлов средней активности от Mn до H восстанавливаются наряду с водородом, $V_T(\text{Me}) < 100\%$ ($\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{Me}}$):



3. Катионы малоактивных металлов, стоящих в ряду напряжений после H, восстанавливаются без участия водорода по уравнению



3.1.4.2. Анодные процессы

На аноде могут окисляться анионы электролита, молекулы H_2O ($\text{pH} < 7$), ионы OH^- ($\text{pH} > 7$), металл анода.

Характер окислительных процессов определяется прежде всего материалом анода. В случае инертного (нерастворимого) анода на нем идут процессы окисления частиц электролита в следующей последовательности:

1. Сложные кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , и др.) и анион F^- из водных растворов не окисляются. В зависимости от характера среды идут следующие реакции:

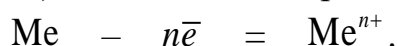


2. Простые анионы (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и др.) окисляются без участия кислорода:



Примечание. Чем меньше потенциал, тем легче происходит окисление, при этом окисление хлора ($\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ($\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$).

При использовании активного (растворимого) анода (из меди, цинка, никеля, серебра и других металлов) окисляется материал самого анода:



Пример 2. Составьте схему электролиза раствора Na_2SO_4 ($\text{pH} = 7$) на инертных (графитовых) электродах.

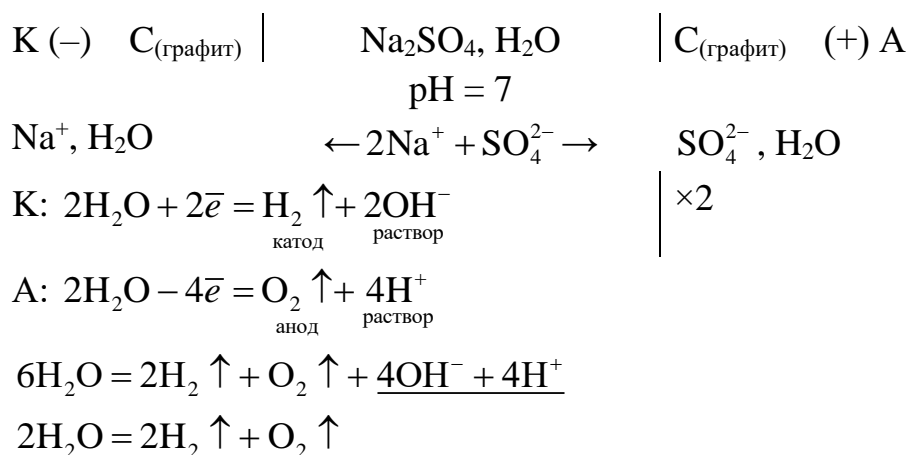
Решение

При записи схемы электролиза соблюдается определенная условность в ее обозначении. Необходимо указывать материал электродов, их полярность. Отрицательный электрод (катод) принято изображать слева, положительный (анод) – справа. Вертикальная черта обозначает границу раздела фаз: электрод – раствор. Также следует указывать состав раствора электролита, значение pH.

У катода указывают катионы металла и молекулы H_2O (т. к. $\text{pH} = 7$), у анода – анионы электролита и молекулы H_2O (т. к. $\text{pH} = 7$). Приводятся уравнения электродных реакций в соответствии с правилами электролиза.

На катоде: катион натрия в таблице электродных потенциалов находится в группе от Li до Al и из водных растворов не восстанавливается, значит, будет идти реакция восстановления воды, т. к. $\text{pH} = 7$.

На аноде: используются нерастворимые (графитовые) электроды, т. к. SO_4^{2-} является сложным кислородсодержащим анионом, то он не окисляется, а поскольку $\text{pH} = 7$, то происходит окисление воды. Укажем вторичные процессы и общее уравнение электрохимической реакции:



Таким образом, электролиз раствора Na_2SO_4 сводится к электролизу воды, а количество растворенной соли остается неизменным, ее роль сводится лишь к созданию электропроводящей среды.

Электродные реакции окисления и восстановления, происходящие в двойном электрическом слое, называются первичными. Вторичные реакции обусловлены взаимодействием продуктов первичных реакций друг с другом, с материалом электродов и со средой. В данном примере в результате вторичных процессов в прикатодном пространстве образуется щелочь, а около анода – кислота, что приводит к изменению характера среды в растворе у электродов, и этот факт может использоваться как экспериментальное подтверждение реакций, идущих на электродах:



3.2. Экспериментальная часть

3.2.1. Установление химической активности металлов в водных растворах электролитов и их положения в электрохимическом ряду активностей

В опыте исследуется химическая активность Zn и Cu в водных растворах CuSO_4 , ZnSO_4 , FeCl_3 . Положение металлов в ряду напряжений позволяет предсказать возможность самопроизвольного протекания реакций замещения.

Перед началом эксперимента, пользуясь правилом (3.3), установите, какие из предлагаемых реакций возможны. Запишите в рабочей тетради уравнения этих реакций в краткой ионной и молекулярной формах в соответствии с приведенным к этому условию примером. Проверьте ваше заключение опытом.

Порядок выполнения опыта. Проведите только те взаимодействия, которые определены вами в соответствии с установленным прогнозом возможного протекания реакций. Для этого налейте в пробирки по 1–2 мл 0,5 н. растворов солей. Опустите в пробирки с растворами гранулы (кусочки) соответствующих металлов. В пробирку с раствором FeCl_3 добавьте несколько капель красной кровяной соли (железосинеродистый калий) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – индикатора на ионы Fe^{2+} . Обратите внимание на появление синего окрашивания (турнбулевой сини) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ в пробирке с FeCl_3 . Спустя 2–3 мин запишите результаты всех наблюдений. Вылейте содержимое пробирок в сосуд для отходов, сполосните пробирки дистиллированной водой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Выпишите из таблицы значения φ° для следующих сопряженных пар: Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu , Fe^{3+}/Fe и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Запишите уравнения соответствующих реакций в краткой ионной и молекулярной формах. Объясните, почему из двух теоретически возможных реакций цинка с раствором FeCl_3 в эксперименте протекала одна реакция. Как это согласуется с условием самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций (ОВР) в водных растворах электролитов?

2. Согласуются ли полученные результаты с вашим прогнозом возможного протекания реакций и теоретическими положениями.

3. Не проводя эксперимента, запишите уравнение реакции алюминия с раствором сульфата меди (II) в ионной и молекулярной формах.

4. Объясните, почему в соответствии с условием самопроизвольного протекания ОВР в водных растворах электролитов данная реакция возможна, а на практике не протекает. Как это связано с явлением пассивации? Укажите влияние пассивирующих (оксидных) слоев на поверхности активных металлов на характер протекания ОВР.

5. Сделайте вывод о химической активности металлов в водных растворах электролитов.

3.2.2. Определение стандартной ЭДС химического гальванического элемента

Порядок выполнения опыта. Соберите медно-цинковый гальванический элемент, для чего налейте в два химических стакана емкостью 100 мл до 2/3 объема 1 М растворы солей: в один – ZnSO_4 , в другой – CuSO_4 . Погрузите в них предварительно очищенные (протравленные) электроды: цинковый – в ZnSO_4 , медный – в CuSO_4 . Проследите, чтобы места спаев металлической пластины с проводником не касались раствора. Соедините электролиты в стаканах электролитическим мостиком (*U*-образная стеклянная трубка, заполненная раствором KCl). Подсоедините электроды к измерительному прибору и запишите значение ЭДС. По окончании опыта электроды отсоедините, промойте дистиллированной водой и просушите фильтровальной бумагой. Электролиты вылейте обратно в исходные емкости.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Составьте электрохимическую схему исследованного гальванического элемента в молекулярной и ионной формах, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции.

2. Используя данные таблицы приложения, рассчитайте значение стандартной ЭДС и сравните с экспериментальным. Какая поляризация имеет место в элементе? Дайте обоснованный ответ.

3. Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0), максимально полезную работу (A_M) и константу химического равновесия (K).

4. Не проводя эксперимента, рассчитайте значения ЭДС исследуемого элемента при следующих концентрациях растворов:

а) 0,001 М $ZnSO_4$ и 1 М $CuSO_4$; б) 1 М $ZnSO_4$ и 0,001 М $CuSO_4$.

Сравните полученные значения ЭДС с величиной стандартной ЭДС и сделайте вывод о влиянии концентраций потенциалопределяющих ионов на величины электродных потенциалов и значения ЭДС.

5. Как изменятся процессы, если цинковый и медный электроды (оба) поместить в один и тот же раствор серной кислоты (H_2SO_4)? Ответ обоснуйте приведением электрохимической схемы гальванического элемента. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции. Как называется такой элемент?

6. Объясните, почему с течением времени в таком элементе значение ЭДС уменьшается? Какие виды поляризации имеют место в данном элементе и на каком электроде элемента какая? Какими способами можно уменьшить поляризацию и увеличить численное значение ЭДС?

7. Сделайте обобщающий вывод, от каких факторов зависит численное значение ЭДС химических гальванических элементов.

3.2.3. Электролиз растворов солей на инертных электродах

В опыте исследуют реакции, протекающие на графитовых электродах при прохождении постоянного тока через растворы солей $CuSO_4$, KI , $NaCl$. Перед началом эксперимента, пользуясь правилами электролиза и приведенными примерами (подразд. 3.1.4), составьте схемы электролиза указанных растворов солей. Отметьте для каждой схемы, какой внешний признак реакции и на каком электроде будет свидетельствовать о работе электролитической ячейки. Проверьте ваши заключения опытом.

При выполнении работы используются: электролизер (U -образная стеклянная трубка, закрепленная в штативе), графитовые электроды, выпрямитель тока Е-24М или ИЭПП-2 и 0,5 М растворы солей $CuSO_4$, KI , $NaCl$.

3.2.3.1. Электролиз сульфата меди

Порядок выполнения опыта. Налейте в электролизер 0,5 М раствор $CuSO_4$ так, чтобы электроды были погружены в электролит на глубину 2–3 см. Соедините графитовые электроды с источником постоянного тока: катод к минусу (–), анод к плюсу (+) и пропускайте ток напряжением 15–20 В в течение 3–5 мин. Наблюдайте за процессами на электродах. Обратите внимание на выделение пузырьков газа на аноде. Выключите выпрямитель и достаньте электроды из электролизера. Обратите внимание на вид поверхности катода. В анодное пространство электролизера опустите полоску индикаторной бумаги и по цветовой эталонной шкале определите значение рН раствора.

Отработанный раствор слейте в сосуд для отходов. Электролизер промойте проточной водой и тщательно обрабатывайте электроды: катод в 10%-м растворе HNO_3 , анод в 5%-м растворе $Na_2S_2O_3$. После обработки промойте электроды проточной водой и просушите салфеткой.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Составьте схему электролиза раствора CuSO_4 на графитовых электродах.
2. Опишите результаты наблюдений. Объясните появление розового налета на поверхности катода.
3. Какой газ выделился на аноде? Окисляются ли кислородсодержащие ионы SO_4^{2-} на аноде при данном напряжении? Увеличение концентрации каких ионов в результате реакции у анода обусловило изменение рН раствора?

3.2.3.2. Электролиз хлорида натрия

Порядок выполнения опыта. Используя описанную методику проведения электролиза, повторите опыт с 0,5 М раствором NaCl . Обратите внимание на выделение пузырьков газа на обоих электродах. Выключите выпрямитель и достаньте электроды из электролизера. В катодное пространство добавьте несколько капель фенолфталеина, в анодное – вначале раствор KI , а затем – крахмал. Как изменилась окраска растворов в обоих случаях? Отработанный раствор слейте в сосуд для отходов. Электролизер промойте проточной водой и тщательно обработайте электроды: катод в 10%-м растворе HCl , анод в 5%-м растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, после чего промойте электроды водой и просушите салфеткой.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Составьте схему электролиза раствора NaCl на графитовых электродах.
2. Опишите результаты наблюдений. Почему на катоде не выделился металлический натрий? Какой газ выделился на катоде? Увеличение концентрации каких ионов в результате реакции у катода обусловило изменение окраски фенолфталеина в малиновый цвет? Как изменится при этом значение рН электролита?
3. Какие ионы окислились на аноде и почему? Объясните, почему раствор в анодном пространстве окрасился в синий цвет? Запишите уравнение качественной реакции на молекулярный хлор.

3.2.3.3. Электролиз йодида калия

Порядок выполнения опыта. Используя описанную методику проведения электролиза, повторите опыт с 0,5 М раствором KI . Обратите внимание на выделение пузырьков газа на катоде. Что наблюдается в анодном пространстве? В катодное пространство добавьте несколько капель фенолфталеина, в анодное – раствора крахмала. Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Отработанный раствор слейте в сосуд для отходов. Электролизер промойте проточной водой и обработайте электроды, как указано в предыдущем опыте.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Составьте схему электролиза раствора KI на графитовых электродах.
2. Опишите результаты наблюдений. Почему на катоде не выделился металлический калий? Какой газ выделился на катоде? Увеличение концентрации ка-

ких ионов в результате реакции у катода обусловило изменение окраски фенолфталеина в малиновый цвет? Как изменится при этом значение рН электролита?

3. Какие ионы окислились на аноде и почему? Объясните, почему раствор в анодном пространстве окрасился в синий цвет?

4. Согласуются ли полученные результаты во всех случаях с вашим прогнозом возможного протекания реакций на электродах (см. схемы электролиза) и теоретическими положениями?

5. Сделайте обобщающий вывод об особенностях процессов электролиза на инертных электродах, указав для каждого из трех опытов основные факторы, определяющие природу продуктов электролиза.

3.3. Контрольные задания

1. Составьте схемы гальванических элементов типа Даниэля – Якоби и типа Вольта, работающих на токообразующей реакции $\text{Ni} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$. Напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Определите их E° .

2. Составьте схему гальванического элемента из кислородного электрода в электролите NH_4OH 0,001 моль/л ($K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и стандартного цинкового электрода. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции, рассчитайте ЭДС.

3. Составьте схему электролиза 1 М раствора хлорида кальция CaCl_2 на платиновых электродах. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза. Определите, какая масса вещества выделится на катоде, если на аноде выделилось 22,4 л газа при н. у. Какое количество электричества прошло через электролит, если $\eta = 80\%$?

4. Приведите схему электролизной системы для получения металлического никеля на стальной (Fe) подложке. Запишите уравнения электродных реакций и рассчитайте количество электричества, необходимое для получения 59 г никеля.

Лабораторная работа № 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Значимость темы. В современном мире коррозия металлов и защита от нее является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Коррозия приводит к ухудшению функциональных свойств металлов и сплава или включающей его технической системы, уменьшает долговечность и надежность изделий и конструкций. Поэтому при выборе конструкционных материалов наряду с необходимыми характеристиками этого материала всегда должна оцениваться его коррозионная устойчивость для данных конкретных условий эксплуатации.

Цель работы: на конкретных примерах ознакомиться с основными видами электрохимической коррозии и методами защиты металлов от коррозии.

4.1. Теоретическая часть

Коррозия – самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды. Критерием самопроизвольности процессов коррозии является термодинамическая нестабильность металлов и уменьшение свободной энергии Гиббса (ΔG) при переходе их в окисленное состояние.

Скорость коррозии зависит от активности металла, характера коррозионной среды, условий взаимодействия с ней и природы продуктов коррозии.

В зависимости от условий протекания коррозия бывает атмосферная, почвенная, в среде электролита. По механизму протекания коррозионных процессов различают химическую и электрохимическую коррозию.

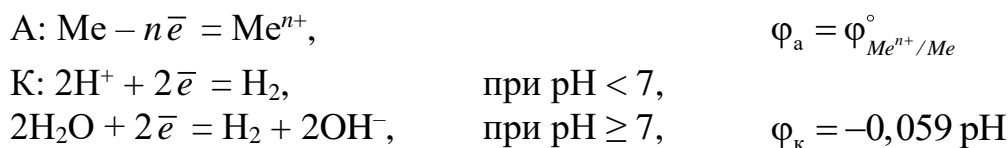
Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока: газовая – в газах или парах без конденсата влаги на поверхности металла (окисление O_2 , Cl_2 и т. д. при высоких температурах); жидкостная – в растворах неэлектролитов (органические жидкости). Основные продукты химической коррозии – оксидные пленки, пассивирующие поверхность металлов.

Электрохимическая коррозия – это окисление металлов в среде электролита с возникновением электрического тока.

Причины электрохимической коррозии: контакт металлов, различных по химической природе; наличие примесей в структуре конструкционного материала; неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок; контакт в одном изделии участков, подвергшихся различной термической или механической обработке, и др.

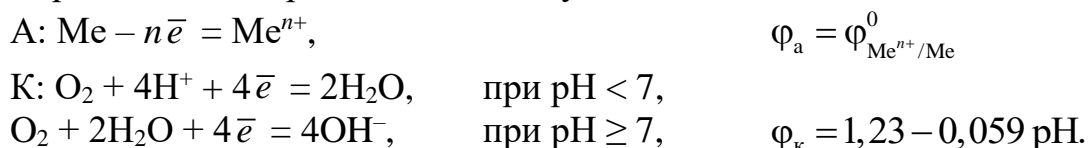
В результате в присутствии электролита возникают короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы, в которых протекает анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя окружающей среды. Анодом является металл с меньшим значением φ ; катодные участки – это металл или примесные центры с большим значением φ . В результате окисления анода электроны перемещаются к катодным участкам и поляризуют их, т. е. уменьшают их потенциалы. Окислитель среды, связывающий эти электроны, называется депо-

ляризатором. Если окислителем (деполяризатором) являются ионы H^+ , коррозия протекает с водородной деполяризацией по следующей схеме:



С водородной деполяризацией корродируют металлы высокой химической активности с низкими значениями потенциала.

Если окислителем (деполяризатором) является O_2 , коррозия протекает с кислородной деполяризацией по следующей схеме:



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением благородных или пассивирующихся.

Условия самопроизвольного протекания коррозии:

- 1) электрохимическое – $E > 0$;
- 2) термодинамическое – $\Delta G = -n \cdot F \cdot E < 0$.

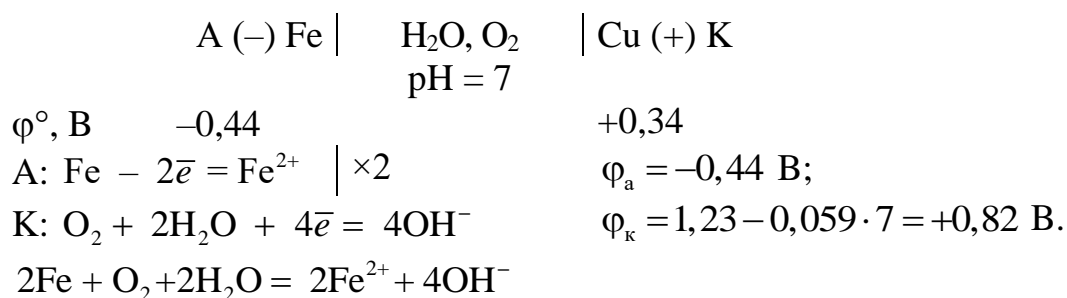
Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины pH электролита, присутствия активаторов коррозии (O_2 , Cl^- и др.), температуры, природы катодных участков и др. Скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена снижением температуры, увеличением pH, очисткой металлов от примесей, катализирующих выделение H_2 (Co, Ni, Pt и др.). При кислородной деполяризации скорость коррозии замедляется при уменьшении концентрации O_2 (деаэрация), снижении его парциального давления, введении в электролит восстановителя.

Активирующее действие ионов Cl^- (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой адсорбируемостью на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы Cl^- на коррозию Al, Cr, Fe, Ni и др. Кроме того, все металлы, за исключением Ag и Pb, образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

И наоборот, вторичные реакции, приводящие к образованию, например, основных гидроксидов $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$, труднорастворимых в нейтральной или щелочной средах, тормозят коррозионные процессы. Гидроксиды же амфотерных металлов (Zn, Cr, Sn, Al и др.) нерастворимы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасны не только кислая, но и щелочная среды.

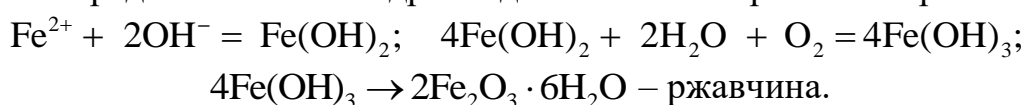
Пример. Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии стальной детали с медными заклепками в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2), pH = 7.

В результате контакта Fe с Cu возникает короткозамкнутый гальванический элемент по следующей схеме:



Возникающая при этом ЭДС равна $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,82 - (-0,44) = 1,26$ В.

Так как $\Delta G = -nFE < 0$, то коррозия стальных изделий в таких условиях термодинамически возможна. Но скорость коррозии снижается со временем вследствие вторичных реакций образования малорастворимых в нейтральной и щелочной средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



Для борьбы с коррозией разрабатываются разнообразные способы защиты, выбор которых зависит от природы защищаемого металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т. д. Все методы защиты условно делятся на следующие группы:

- а) легирование металлов;
- б) защитные покрытия (неметаллические и металлические);
- в) электрохимическая защита (протекторная и электрозащита);
- г) изменение свойств коррозионной среды.

Остановимся подробнее на отдельных из перечисленных методов защиты.

Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как органическими (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.), так и неорганическими (эмали, соединения хрома, фосфора и др.).

Оксидирование (химическое и электрохимическое (анодирование)) – образование на поверхности металлов пассивирующих оксидных пленок.

Анодное оксидирование (анодирование) широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как Al, Ti, Ta, Nb. Такие защитные пленки имеют высокую твердость, эластичность, электросопротивление (10^{14} Ом·см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах. При анодировании алюминия электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот. Катодом выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, анодом – изделие из алюминия.

Схему для получения анодированного алюминия можно представить в следующем виде (электролиз):

4.2. Экспериментальная часть

4.2.1. Коррозия, возникающая при контакте двух металлов, различных по природе

Порядок выполнения опыта. В стеклянную трубку, согнутую под углом, поместите гранулу цинка и добавьте 2 мл 0,005 М раствора H_2SO_4 . Что наблюдаете? Какой газ и почему выделяется на цинковой грануле? Запишите уравнение химической окислительно-восстановительной реакции.

Возьмите полоску меди, поместите в раствор таким образом, чтобы она не касалась гранулы цинка. Объясните, почему отсутствуют признаки реакции? Коснитесь цинка медной пластинкой. На каком металле выделяются пузырьки газа? Выньте медную полоску из раствора и убедитесь, что интенсивность выделения газа уменьшилась.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Запишите уравнение окислительно-восстановительной реакции (ОВР) взаимодействия цинка с серной кислотой, указав окислитель и восстановитель.

2. Почему при погружении меди в кислоту (без контакта с цинком) не наблюдаются признаки реакции? Ответ поясните, используя таблицу стандартных электродных потенциалов металлов.

3. Почему при контакте цинка и меди интенсивность выделения пузырьков газа на меди значительно больше? Какова роль меди, в присутствии которой газ выделяется интенсивнее?

4. Составьте электрохимическую схему короткозамкнутого гальванического элемента (типа Вольта). Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции. Определите значение pH 0,005 М раствора H_2SO_4 (используемого в опыте) и рассчитайте ЭДС коррозионной пары.

5. Ответьте, исходя из результатов наблюдений, с какой деполяризацией (водородной или кислородной) протекает коррозия цинка. Возможна ли в аналогичных условиях коррозия меди? Ответ обоснуйте.

4.2.2. Коррозия, возникающая при образовании микрогальванопар

Порядок выполнения опыта. Поместите в пробирку гранулу цинка, налейте 1–2 мл разбавленного раствора H_2SO_4 и добавьте несколько капель раствора сульфата меди CuSO_4 . Наблюдайте за изменением поверхности гранулы цинка и интенсивности окраски раствора сульфата меди.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Что появилось на поверхности цинка в присутствии CuSO_4 ? Запишите уравнения ОВР взаимодействия цинка с H_2SO_4 и цинка с CuSO_4 в молекулярной и краткой ионной формах, указав окислитель и восстановитель, и сравните окислительные свойства ионов H^+ (при рассчитанном в опыте 1 из п. 4.2.1 значении pH) и Cu^{2+} (при ст. усл.).

2. Объясните в соответствии с условием самопроизвольного протекания ОВР в водных растворах электролитов, почему реакция взаимодействия цинка и CuSO_4 предпочтительней, чем цинка и H_2SO_4 .

3. Составьте электрохимическую схему микрогальванических элементов, образующихся при восстановлении меди из раствора CuSO_4 на грануле цинка в присутствии H_2SO_4 , и уравнения анодно-катодных процессов коррозии. Какой металл подвергается коррозии? С какой деполяризацией протекает коррозия?

4. В каких случаях имеет место коррозия при образовании микрогальванопар?

4.2.3. Активирующее действие ионов Cl^- на процессы коррозии

Порядок выполнения опыта. Налейте в две пробирки по 1–2 мл раствора CuSO_4 , подкисленного разбавленным раствором H_2SO_4 . В каждую из пробирок поместите по кусочку Al (в виде гранул или проволоки). В одну из пробирок добавьте несколько капель раствора NaCl и наблюдайте за изменением поверхности алюминия и интенсивности окраски раствора сульфата меди. Выделяются ли пузырьки газа во второй пробирке после добавления раствора NaCl ?

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Почему отсутствуют признаки реакции в растворе без NaCl ?

2. Объясните изменение поверхности алюминия. С чем это связано? Запишите уравнение ОВР взаимодействия алюминия с CuSO_4 в молекулярной и краткой ионной формах, указав окислитель и восстановитель. Объясните интенсивное выделение пузырьков газа во второй пробирке с NaCl . Как это связано с ионами Cl^- ?

4. Составьте электрохимическую схему микрогальванических элементов, образующихся при восстановлении меди из раствора CuSO_4 на грануле алюминия в присутствии H_2SO_4 , и уравнения анодно-катодных процессов коррозии. Какой металл подвергается коррозии? С какой деполяризацией протекает коррозия?

4.2.4. Анодные и катодные защитные покрытия

Порядок выполнения опыта. В два химических стакана емкостью 50 мл налейте по 5–7 мл 3%-го раствора NaCl , добавьте в каждый из них по несколько капель раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (индикатора на ионы Fe^{2+}). Опустите в один стакан кусочек оцинкованного железа (покрытого цинком), а в другой – луженого (покрытого оловом), предварительно сделав на их поверхности глубокие царапины. Наблюдайте за изменениями в местах царапин поверхности металлов.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Объясните, почему не появилась синяя окраска в растворе с оцинкованным железом. Ионы какого металла переходят в раствор в данном случае и почему?

2. Запишите электрохимическую схему образующегося коррозионного макрогальванического элемента (оцинкованное железо), уравнения анодно-катодных процессов коррозии, уравнение вторичной реакции, суммарное уравнение коррозии. Установите вид покрытия для железа, покрытого цинком.

3. Объясните появление синей окраски в растворе с луженым железом. Запишите электрохимическую схему образующегося коррозионного макрогальванического элемента (луженое железо), уравнения анодно-катодных процессов коррозии, уравнение вторичной реакции, суммарное уравнение коррозии. Установите вид покрытия для железа, покрытого оловом. Какое влияние оказывает природа вторичных продуктов на скорость коррозии?

4. Сделайте вывод о надежности защитных покрытий.

4.2.5. Протекторная защита

На практике в основном используются технические материалы, т. е. металлы химически неоднородные, содержащие примеси. Это является причиной возникновения многочисленных микрогальванопар коррозии. **В опыте исследуется коррозионная устойчивость свинца (технический материал)** на примере поведения его в разбавленном растворе CH_3COOH и эффективность протекторной защиты.

Порядок выполнения опыта. Для изучения коррозионной устойчивости свинца в химический стакан емкостью 50 мл налейте 5–10 мл разбавленного раствора (0,2–0,4 н) CH_3COOH , добавьте 4–5 капель раствора KI (индикатора на ионы Pb^{2+}) и опустите гранулу свинца. Через некоторое время наблюдайте желтое окрашивание раствора (PbI_2).

Обратите внимание на отсутствие выделения пузырьков газа!

Во второй части эксперимента оцените эффективность протекторной защиты свинца. Для этого повторите опыт, но в стакан поместите гранулы цинка и свинца так, чтобы они имели хороший контакт. В зависимости от качества контакта желтое окрашивание раствора не появляется или проявляется очень слабо.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Объясните образование золотистой окраски раствора (PbI_2) в первом случае. Исходя из результатов наблюдений и учитывая возможность коррозии свинца, составьте электрохимическую схему коррозионного микрогальванического элемента. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции. С какой деполяризацией (водородной или кислородной) протекает коррозия свинца?

2. Почему в растворе с парой цинк – свинец желтое окрашивание не появляется (проявляется очень слабо)? Какой металл является протектором и почему? Составьте электрохимическую схему образующегося коррозионного макрогальванического элемента, запишите уравнения анодно-катодных процессов коррозии и суммарное уравнение электрохимической реакции.

3. В каких случаях можно использовать протекторную защиту?

4.2.6. Катодная защита (электрозащита)

В опыте исследуется коррозионная устойчивость стального образца (технический материал) на примере поведения его в растворе NaCl и эффективность катодной защиты.

Порядок выполнения опыта. Для изучения коррозионной устойчивости стального образца в химический стакан емкостью 50 мл налейте 30–35 мл 3%-го раствора NaCl и добавьте несколько капель индикатора на ионы Fe^{2+} $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, опустите стальной образец. Спустя 2–3 мин обратите внимание на поверхность пластинки. Почему синее окрашивание появляется лишь на отдельных участках стального образца? О чем это свидетельствует?

Запишите схему микрогальванических элементов, образующихся на стальном образце, учитывая, что участки чистого железа являются анодными, а участки с примесями – катодными. Запишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде. С какой деполяризацией протекает коррозия стального образца?

Для проведения катодной защиты соберите электролизную систему. Для этого в химический стакан емкостью 200 мл налейте до 2/3 объема 3%-го раствора NaCl с добавлением $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Закрепите в штативе для электродов угольный и стальной (предварительно зачищенный) электроды и, не опуская в стакан с электролитом, подсоедините угольный электрод к положительному полюсу источника постоянного тока, стальной – к отрицательному. Опустите электроды в раствор, пропускайте ток напряжением 10 В в течение 1–2 мин. Что вы наблюдаете на стальном электроде, на угольном? Появилось ли синее окрашивание?

Закончив опыт, слейте растворы в сосуд для отходов, стальные электроды промойте водой и тщательно просушите их фильтровальной бумагой или салфеткой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Почему в первом случае синее окрашивание появляется лишь на отдельных участках стального образца? О чем это свидетельствует?

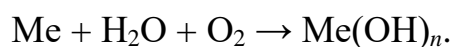
2. Учитывая возможность коррозии железа и исходя из результатов наблюдений, составьте электрохимическую схему коррозионного микрогальванического элемента. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции. С какой деполяризацией протекает коррозия стального образца?

3. Почему в случае катодной защиты синее окрашивание не появляется? Составьте электрохимическую схему катодной защиты стального образца, уравнения анодно-катодных процессов, суммарное уравнение реакции.

4. Оцените надежность катодной защиты. В каких случаях на практике используется электрозащита от коррозии?

4.3. Контрольные задания

1. По величине и знаку изменения энергии Гиббса определите, какие из приведенных металлов (Co, Au) будут корродировать во влажном воздухе по уравнению



Составьте соответствующие схемы, напишите уравнения электрохимических реакций. Ответ подтвердите расчетом.

2. Гальванический элемент, образовавшийся при коррозии хрома, спаянного со свинцом, дает ток силой 6 А. Какая масса хрома окислится и какой объем кислорода поглотится за 55 с работы этого элемента? Приведите схему и уравнения коррозионных процессов, соответствующие расчеты.

3. Подберите анодное покрытие для меди и приведите схему его получения (электролиз). Запишите уравнения процессов, происходящих при нарушении целостности этого покрытия в атмосферных условиях (H_2O , O_2), и установите, с какой деполяризацией процесс коррозии наиболее вероятен. Ответ поясните соответствующими расчетами.

Лабораторная работа № 5 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Значимость темы. Комплексные соединения имеют не только теоретическое, но и прикладное значение. Они являются объектами исследования в различных отраслях химии, в частности в развитии методов количественного и качественного анализа. Явление комплексообразования часто используется в анализе для подавления влияния одних ионов, мешающих открытию других. Комплексные соединения также находят применение в качестве катализаторов при получении полимеров и химической переработке нефти, при производстве кислот, синтетических моющих средств, лаков, веществ для устранения жесткости воды, получении металлов высокой степени чистоты, в аналитической химии, медицине – в качестве стимуляторов важных биохимических процессов и других областях.

Цель работы: провести синтез комплексных соединений и изучить их свойства.

5.1. Теоретическая часть

Комплексными соединениями называются химические соединения высшего порядка, представляющие собой сложные ионы или молекулы, способные к существованию в твердой, жидкой и газовой фазах. Чаще комплексообразование происходит в растворах.

Комплексное соединение состоит из центрального атома (иона) – комплексообразователя, связанного с ионами или нейтральными молекулами, которые называются лигандами. Суммарное число лигандов, связанных с центральным атомом, называется координационным числом (КЧ).

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения, которую при записи формул заключают в квадратные скобки. Ионы, компенсирующие заряд внутренней сферы, составляют внешнюю координационную сферу. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его частиц. Например, рассмотрим комплексное соединение $K[AuCl_4]$, которое состоит:

- 1) K^+ – ион внешней сферы;
- 2) $[AuCl_4]^-$ – внутренняя сфера (комплекс);
- 3) Au^{3+} – атом (ион) комплексообразователь;
- 4) Cl^- – лиганд;
- 5) 4 – координационное число (КЧ).

Поскольку заряд внутренней координационной сферы отрицательный, то данная комплексная частица представляет собой комплексный анион.

Если заряд внутренней координационной сферы положительный, комплексная частица представляет собой комплексный катион. Например, в сульфате тетраамминмеди (II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ содержится комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Существуют нейтральные комплексные соединения, не имеющие внешней координационной сферы, например, гексакарбонилхром $[Cr(CO)_6]$.

Комплексообразователями могут быть нейтральные атомы или катионы металлов, иногда неметаллы (*p*-элементы). Комплексообразователи являются акцепторами донорных электронных пар лигандов.

Роль лигандов в комплексных соединениях выполняют как нейтральные, так и заряженные частицы. Они являются донорами электронных пар. К наиболее распространенным лигандам относятся H_2O , NH_3 , CO , CN^- , OH^- , F^- , Cl^- .

5.1.1. Номенклатура комплексных соединений

При составлении названия комплексного соединения сначала перечисляют лиганды анионы с добавлением окончания «-о», затем нейтральные (молекулярные лиганды) в алфавитном порядке, далее называют комплексообразователь. Названия нейтральных комплексов пишут в одно слово. Рекомендованные названия некоторых анионных и нейтральных лигандов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов

| Формула | Анион | Лиганд | Формула | Анион | Лиганд |
|-----------------------------|------------|-------------|----------------------|-----------|----------|
| F^- | Фторид | Фторо | NO_3^- | Нитрат | Нитрато |
| Cl^- | Хлорид | Хлоро | NO_2^- | Нитрит | Нитро |
| I^- | Иодид | Иодо | OH^- | Гидроксид | Гидроксо |
| CN^- | Цианид | Циано | CO | – | Карбонил |
| SCN^- | Тиоцианат | Тиоциано | NO | – | Нитрозил |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | Тиосульфат | Тиосульфато | H_2O | – | Аква |
| SO_4^{2-} | Сульфат | Сульфато | NH_3 | – | Аммин |

Число лигандов в координационной сфере комплекса указывается префиксами ди-(2), три-(3), тетра-(4), пента-(5) и гекса-(6). Например:

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина (II);
- $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель;
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ – хлорид сульфатопентаамминкобальта (III).

Степень окисления комплексообразователя указывают римскими цифрами в скобках.

Традиционно в названиях катионных и нейтральных комплексов используются русские названия центральных атомов: железо, медь, платина.

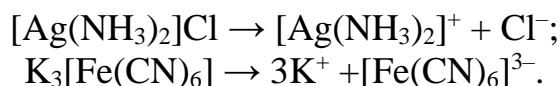
В названиях анионных комплексов вводится суффикс «-ат», который добавляется к корню латинского названия центрального атома: алюминат (алюминий), аргентат (серебро), аурат (золото), купрат (медь), меркурат (ртуть), феррат (железо), плюмбат (свинец), станнат (олово) и т. д. Например:

- $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлококупрат (II) калия;
- $\text{Na}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{BrCl}_2]$ – бромодихлооамминпалладат (II) натрия.

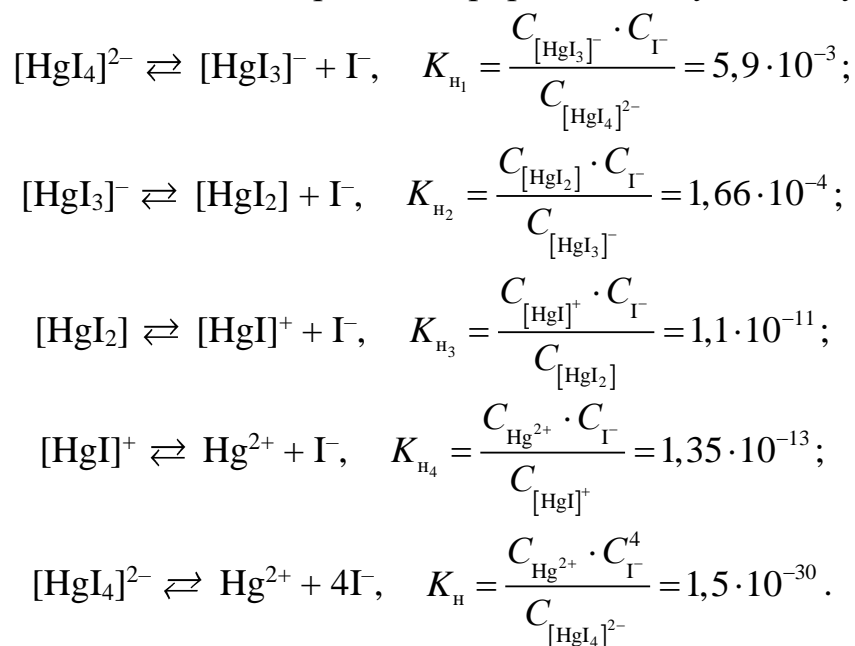
5.1.2. Диссоциация комплексных соединений

Комплексные соединения, в состав которых входят комплексные ионы, называются комплексными электролитами. Комплексные соединения катионного и анионного типа относят к электролитам, а нейтральные комплексы – к неэлектролитам. У комплексных неэлектролитов внешняя координационная сфера отсутствует. Примером комплексного неэлектролита является $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

В водных растворах комплексные соединения (электролиты) диссоциируют как сильные электролиты на ионы внешней и внутренней сферы. Это – первичная диссоциация. Она протекает в разбавленных растворах практически до конца, например:



Диссоциация комплексной частицы – вторичная диссоциация – протекает всегда в незначительной степени. Чем в меньшей степени процесс диссоциации осуществляется, тем прочнее комплекс. Комплексные ионы и некоторые комплексные неэлектролиты диссоциируют в растворах как слабые электролиты. Вторичная диссоциация комплексных соединений протекает ступенчато, процессы диссоциации равновесны, подчиняются закону действующих масс и количественно характеризуются константами диссоциации, которые называют константами нестойкости. Например, для комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ступенчатую диссоциацию можно проиллюстрировать следующими уравнениями:



Произведение констант нестойкости всех ступеней диссоциации равно общей константе нестойкости: $K_{\text{H}} = K_{\text{H}_1} \cdot K_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{H}_3} \cdot K_{\text{H}_4} \cdot \dots \cdot K_{\text{H}_i}$.

Константы нестойкости зависят от природы комплексного иона и от температуры. Их значения приведены в таблицах справочной литературы, а для некоторых наиболее распространенных комплексных ионов в табл. П.4.

Константа нестойкости является количественным показателем устойчивости комплексного соединения в растворе. Прочность комплекса тем больше, чем меньше значение константы нестойкости.

Процесс образования комплексной частицы характеризуется величиной, обратной $K_{\text{н}}$, называемой константой устойчивости:

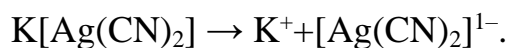
$$K_{\text{у}} = \frac{1}{K_{\text{н}}}.$$

Константы устойчивости характеризуют прочность комплекса в растворе, которая тем больше, чем прочнее образующийся комплекс.

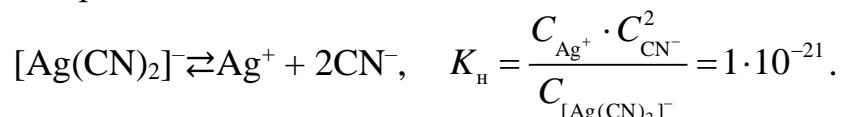
Пример. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,2 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем избыток KCN , равный 0,01 моль/л. $K_{\text{н}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1 \cdot 10^{-21}$.

Решение

Первичная диссоциация комплексного соединения протекает практически полностью:



Суммарный процесс диссоциации комплексного иона идет по схеме



В результате диссоциации $\text{KCN} \rightarrow \text{K}^+ + \text{CN}^-$, в растворе присутствует избыток ионов CN^- . Вследствие этого равновесие диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ сильно смещается влево. Поэтому собственной концентрацией цианид-ионов, полученных при диссоциации комплексного иона, можно пренебречь и считать, что C_{CN^-} в равновесной системе равна 0,01 моль/л.

Пренебрегая той долей комплексных ионов, которые подверглись диссоциации, приравниваем концентрацию недиссоциированной части к общей концентрации комплексных ионов:

$$C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = C_{\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]} \cdot \alpha \cdot n = 0,2 \cdot 1 \cdot 1 = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Зная значение константы нестойкости (см. табл. П.4), концентрацию комплексного иона и ионов CN^- , определяем концентрацию ионов серебра:

$$K_{\text{н}} = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot (0,01)^2}{0,2} = 1 \cdot 10^{-21};$$

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,2}{(0,01)^2} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_{\text{Ag}^+} = 2 \cdot 10^{-18}$ моль/л.

5.2. Экспериментальная часть

5.2.1. Получение анионных комплексов

5.2.1.1. Получение гидроксокомплексов

Получение тетрагидроксоцинката натрия. Демонстрационный опыт. В стакан наливаем 50–75 мл раствора хлорида или сульфата цинка. Небольшими порциями по стеклянной палочке добавляем раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида цинка $Zn(OH)_2$:

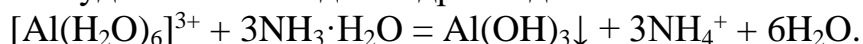


Полученную суспензию делим на три порции, две из которых помещаем в отдельные стаканы. Одна порция затем будет использована для получения катионного комплекса цинка. Другую порцию оставляем для сравнения. К суспензии, находящейся в одном из стаканов, добавляем избыток раствора гидроксида натрия. Наблюдаем растворение осадка за счет следующей реакции:

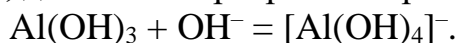


Произошло растворение гидроксида цинка в избытке концентрированного гидроксида натрия в результате образования тетрагидроксоцинката натрия.

Получение тетрагидроксоалюмината натрия. Демонстрационный опыт. В химический стакан наливаем на 1/3 его объема раствор хлорида или сульфата алюминия. Затем небольшими порциями добавляем раствор аммиака до образования студенистого осадка гидроксида алюминия:



Делим полученную суспензию гидроксида алюминия равными порциями на два стакана. Первый стакан оставляем для сравнения, а во второй добавляем раствор гидроксида калия, добиваясь прозрачного раствора:

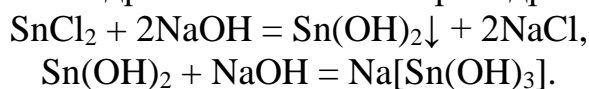


Растворение осадка гидроксида алюминия происходит за счет образования тетрагидроксоалюминат-иона. Образование тетраэдрического тетрагидроксоалюминат-иона происходит при высоком значении рН раствора ($pH > 11$), т. е. большом избытке гидроксид-ионов. В интервале значений рН 7–11 координационная сфера алюминия (III) достраивается до координационного числа, равного шести, за счет молекул воды. В результате в растворе в действительности присутствует тетрагидроксодиакваалюминат-ион $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$.

Обратите внимание на представление катиона алюминия в левой части первого уравнения в виде гексакоординированного аквакомплекса. Как правило, металлы в водном растворе присутствуют в виде аквакомплексов, но в большинстве случаев для простоты записи это обстоятельство опускают.

Образование тригидроксостанната натрия. Демонстрационный опыт. В химический стакан наливаем 20–50 мл раствора хлорида олова (II) и порциями добавляем раствор гидроксида натрия. Наблюдаем образование студенистого белого осадка гидроксида олова (II). Делим содержимое стакана на две порции, разлив его в два стакана. Одна из порций предназначена для сравнения. К осадку гидроксида олова (II), находящемуся в другом стакане, снова приливаем

концентрированный раствор гидроксида натрия, наблюдая растворение осадка в результате образования гидроксокомплекса – тригидроксостаннат (II)-аниона:



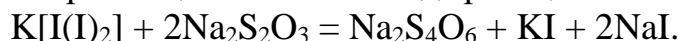
Обратите внимание на КЧ олова в данном комплексном соединении.

5.2.1.2. Получение анионных комплексов с анионами неорганических кислот в качестве лигандов

Получение дитиосульфатocupрата (I) натрия. В пробирку наливаем 0,5–1 мл раствор сульфата меди (II) и при помешивании добавляем по каплям раствор йодида калия до образования суспензии бурого цвета – смеси белого осадка йодида меди (I) CuI и маскирующего его цвет бурого раствора трийодида (I-) калия K[I(I)₂]:



Обратите внимание на то, что образование йодида меди (I) происходит в результате протекания окислительно-восстановительной реакции, а также на состав образовавшегося соединения йода – оно также представляет собой комплекс, в котором в роли комплексообразователя выступает не катион или атом металла, а йодид-анион. Отметим, что благодаря его образованию существенно повышается растворимость йода в воде. При постепенном приливании к смеси раствора тиосульфата натрия раствор обесцвечивается в ходе реакции



Структурная формула тиосульфат-аниона с указанием межатомных расстояний и его трехмерная модель приведены на рис. 5.1. Тиосульфат-анион окисляется йодом с образованием дитионата натрия. Восстановление йода приводит к обесцвечиванию раствора и мы видим белый осадок йодида меди (I). Дитионат натрия является солью дитионовой кислоты – частного случая полиотионовых кислот. Полиотионовые кислоты – соединения серы с общей формулой H₂S_nO₆, где n ≥ 2. Их соли называются полиотионатами. Структурная формула полиотионовой кислоты приведена на рис. 5.2. Продолжаем добавлять раствор тиосульфата натрия. Дальнейшее его добавление ведет к тому, что белый осадок йодида меди (I) переходит в раствор за счет комплексообразования:

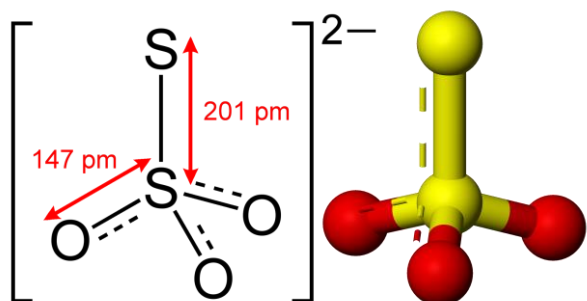


Рис. 5.1. Структурная формула и трехмерная модель тиосульфат-аниона

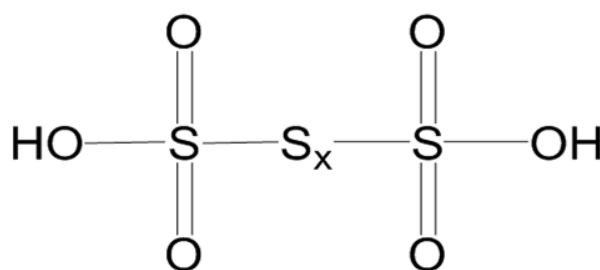
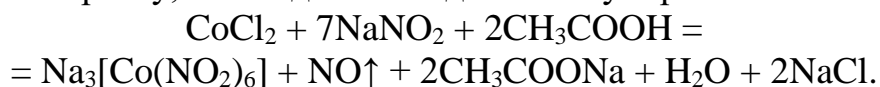


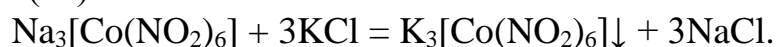
Рис. 5.2. Структурная формула полиотионовой кислоты

Получение гексанитрокобальтата (III) калия. Демонстрационный опыт. Обязательно выполнять под вытяжкой! В химический стакан с раствором нитрита натрия добавляем небольшое количество раствора хлорида или сульфата кобальта (II), а затем несколько капель уксусной кислоты. Раствор приобретает желтую окраску, наблюдается выделение пузырьков газа:



Обратите внимание на изменение степеней окисления кобальта и части атомов азота, не вошедших в виде нитрит-ионов во внутреннюю координационную сферу комплексного соединения. Реакция комплексообразования становится возможной благодаря протеканию ОВР.

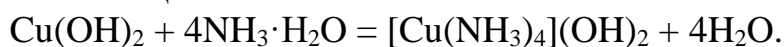
К полученному раствору добавляем несколько капель раствора хлорида калия. Наблюдаем появление желтого мелкокристаллического осадка гексанитрокобальтата (III) калия:



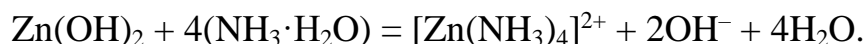
Гексанитрокобальтат (III) калия называют солью Фишера по имени ученого, впервые синтезировавшего это соединение, а из-за желтого цвета он также имеет названия кобальт желтый и индийская желтая. Это комплексное соединение является одной из немногих малорастворимых солей щелочных металлов, в данном случае – калия, растворимость в воде которой составляет 0,02 % по массе, а в этаноле – 0,0025 %.

5.2.2. Получение катионных комплексов

Получение гидроксида тетраамминмеди (II). Демонстрационный опыт. Обязательно выполнять под вытяжкой! В химический стакан с 25–50 мл раствора сульфата меди (II) постепенно добавляем раствор аммиака. На первой стадии возможно образование осадка сульфата гидроксомеди (II) (гидроксид-сульфата меди (II)) зеленого цвета, состав которого выражается формулой $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$. При дальнейшем прибавлении раствора аммиака происходит растворение осадка за счет образования хорошо растворимого комплексного соединения ярко-синего цвета:



Получение гидроксида тетраамминцинка. Демонстрационный опыт. Обязательно выполнять под вытяжкой! В стакан с осадком гидроксида цинка, оставленный после одного из предыдущих экспериментов серии опытов 5.2.1.1, приливаем концентрированный раствор аммиака. Происходит растворение осадка за счет образования катионного комплекса цинка – гидроксида тетраамминцинка:

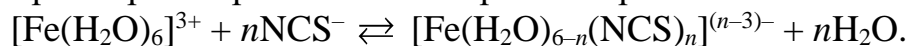


5.2.3. Разрушение менее прочного комплекса за счет образования более устойчивого

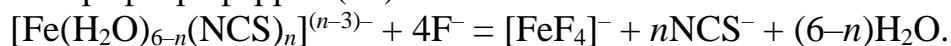
Получение комплексных соединений железа (III). Тиоцианат (роданид) калия KNCS образует с ионами Fe^{3+} интенсивно окрашенные комплексы. Со-

став комплексов зависит от концентрации реагирующих веществ и может быть представлен формулой $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{(n-3)-}$, где $n = 1, 2 \dots 6$. Реакция обратима, поэтому для получения комплексов тиоцианат калия (или аммония) следует брать в избытке, чтобы вытеснить из внутренней координационной сферы аквакомплекса железа молекулы воды.

К раствору соли Fe^{3+} прибавьте по каплям раствор роданида калия (или аммония). Окраска раствора становится кроваво-красной:



К полученному раствору добавляйте по каплям раствор фторида калия. Наблюдаем исчезновение красной окраски за счет образования более прочных бесцветных тетрафтороферрат (III)-ионов:



Ионы Fe^{3+} могут образовывать с F^- и гексакоординированный прочный фторидный комплекс: гексафтороферрат (III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$, тоже практически бесцветный, ионы которого также могут присутствовать в растворе.

5.2.4 Влияние концентрации на комплексообразование.

Обратимая диссоциация комплексов

Получение комплексных соединений кобальта (II). В пробирку наливаем около 1 мл насыщенного раствора хлорида или сульфата кобальта (II) и 3 мл насыщенного раствора тиоцианата калия или аммония. Наблюдаем возникновение синей окраски раствора за счет образования тетраэдрического анионного комплекса кобальта (II):



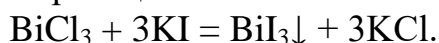
Небольшую часть раствора переносим в другую пробирку, в которую постепенно добавляем дистиллированную воду до появления розовой окраски, характерной для катионов гексааквакобальта (II):



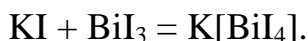
Реакция протекает достаточно легко, поскольку полная константа образования (устойчивости) тиоцианатного комплекса кобальта (II) невелика ($K_{y_4} = 1 \cdot 10^3$).

К полученному розовому раствору снова прибавьте концентрированный раствор тиоцианата калия или аммония. Объясните восстановление синей окраски.

Получение тетрайодовисмутата (III) калия. В пробирку наливаем не более 1 мл раствора соли висмута (III), осторожно прибавляем по каплям раствор йодида калия. Выпадает буро-черный осадок йодида висмута (III) в соответствии с уравнением реакции:



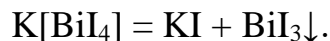
При приливании к полученному осадку избытка йодида калия наблюдается образование прозрачного желто-оранжевого раствора тетрайодовисмутата (III) калия:



Отливаем несколько капель раствора комплексной соли в пустую пробирку и разбавляем водой. Поскольку йодид висмута (III) склонен к гидролизу

с образованием оксида-йодида висмута (III) BiOI , добавление к нему воды следует вести небольшими порциями и желательно на холоду, поскольку гидролиз усиливается с повышением температуры.

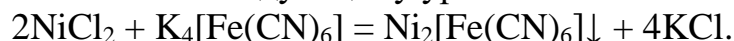
Вновь наблюдаем выпадение бурого-черного осадка йодида висмута (III) за счет распада комплекса, устойчивого только в присутствии избытка йодид-ионов в растворе:



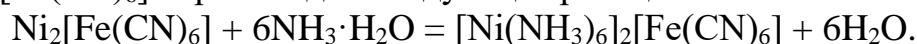
Снова приливаем в пробирку с осадком раствор йодида калия и наблюдаем его растворение.

5.2.5. Получение соединения, содержащего комплексные катион и анион

Получение гексацианоферрата (II) гексаамминникеля. Демонстрационный опыт. Выполнять под вытяжкой! В стакан наливаем 25–50 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 25–50 мл сульфата никеля (II). Наблюдаем выпадение осадка серо-зеленого цвета согласно следующему уравнению:

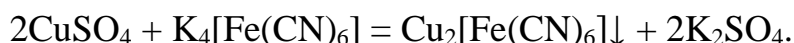


К полученному осадку гексацианоферрата (II) никеля добавляем раствор аммиака до образования бледно-лиловых кристаллов комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Происходит следующая реакция:



5.2.6. Обменные реакции с участием комплексных соединений

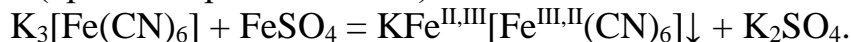
Получение гексацианоферрата (II) меди (II). В пробирку с 0,5–1,0 мл раствора сульфата меди (II) добавим такой же объем раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли). Выпадает красно-коричневый осадок. Происходит образование гексацианоферрата (II) меди (II) в соответствии со следующим уравнением:



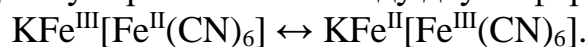
Получение берлинской лазури и турбулевой сини. В две пробирки нальем по 1–2 мл раствора FeCl_3 и раствора FeSO_4 . В пробирку с FeCl_3 добавим несколько капель раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли). Наблюдаем появление темно-синего окрашивания за счет образования гексацианоферратного комплекса, историческое название которого – берлинская лазурь:



Аналогичное синее окрашивание получается и в результате добавления в пробирку с раствором сульфата железа (II) нескольких капель гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли) и их взаимодействия:



Продукт взаимодействия красной кровяной соли и соли двухвалентного железа называется турбулевой синью. Известно, что в получающихся комплексных соединениях существует равновесие между двумя формами комплекса:



Несмотря на то, что оба комплексных соединения являются, по сути, одним и тем же веществом, продукты первой и второй реакций исторически имеют разные названия.

При добавлении к содержимому обеих пробирок нескольких капель раствора гидроксида калия наблюдается потемнение за счет выпадения осадка метагидроксида железа (III):



5.2.7. Комплексные соединения с органическими лигандами

Получение бис(диметилглиоксимато)никеля. Демонстрационный опыт. Выполнять под вытяжкой! В химический стакан наливаем 50–75 мл раствора хлорида никеля (II), добавляем 25 мл раствора аммиака и около 10 мл раствора диметилглиоксима. Выпадает алый осадок комплексного соединения – бис(диметилглиоксимато)никеля (II) в результате протекания реакции по уравнению



Данное соединение является хелатным (или клешневидным), поскольку центральный атом образует более одной связи с каждым из лигандов, образуя циклы. Обратите внимание на отсутствие внешней координационной сферы у этого комплексного соединения. Это так называемое внутриккомплексное соединение, в котором атом комплексообразователя

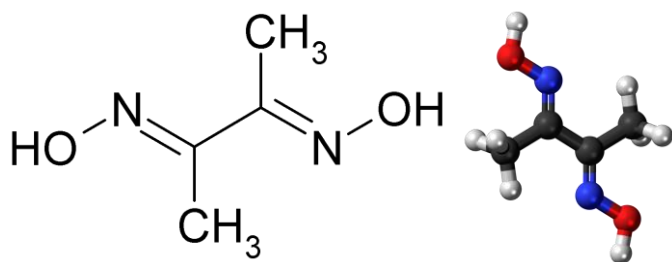


Рис. 5.3. Структурная формула диметилглиоксима и трехмерная модель его молекулы

связан с лигандом как ионной связью, заместив один из его протонов, так и по донорно-акцепторному механизму. На рис. 5.3 показаны структурная формула диметилглиоксима и трехмерная модель его молекулы, а на рис. 5.4 схематически показана реакция образования бис(диметилглиоксимато)никеля и его структурная формула. Обратите

внимание на две донорно-акцепторные связи между атомами азота, принадлежащими остаткам различных молекул диметилглиоксима, и ионом Ni^{2+} , а также на водородные связи между остатками обеих молекул диметилглиоксима, образующие еще два пятичленных цикла, придающих дополнительную стабильность образовавшейся молекуле комплексного соединения.

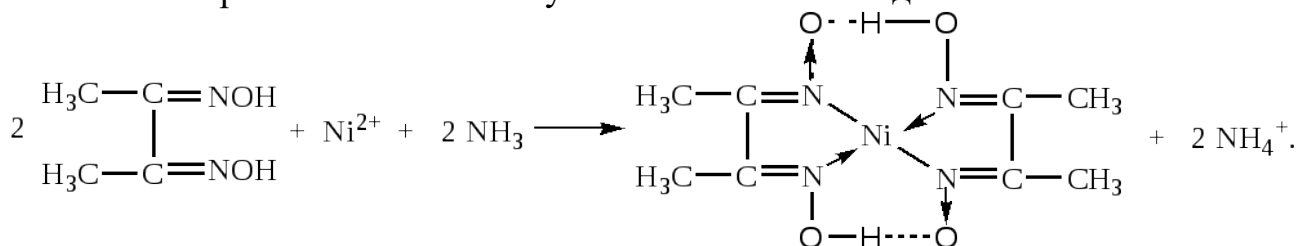


Рис. 5.4. Реакция образования бис(диметилглиоксимато)никеля и его структурная формула

5.3. Контрольные задания

1. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Приведите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражения для констант нестойкости: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$; $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$.

2. Напишите формулы следующих комплексных соединений: нитрат тетраамминцинка, гексацианокобальтат (III) калия, бромид триакватрихлороплатины (IV). Составьте уравнения первичной и вторичной диссоциации, напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

3. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 М растворе соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Лабораторная работа № 6 ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Значимость темы. Металлы и сплавы являются основным конструкционным материалом для машиностроения и приборостроения. Поэтому знание методов получения и химических свойств металлов является важным при выборе конструкционных материалов при эксплуатации в определенных условиях и для конкретных целей.

Цель работы: на конкретных примерах ознакомиться с методами получения металлов и их некоторыми химическими свойствами.

6.1. Теоретическая часть

К металлам и сплавам относятся химические элементы, простые и сложные вещества, обладающие характерными признаками:

- низкой величиной электроотрицательности и потенциалов ионизации, а также сродства к электрону;
- образуют только положительные ионы.

Металлы и сплавы обладают рядом общих свойств. У атомов металлов на внешних электронных уровнях содержится небольшое количество электронов. Вследствие малой плотности электронов атомы металлов в процессе кристаллизации легко сближаются и обобществляют электроны. При перекрывании внешних орбиталей электроны переходят от одного атома к другому, осуществляя металлическую связь. В электрическом поле обобществленные электроны получают направленное движение и возникает электрический ток.

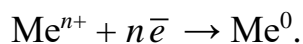
Для металлов характерна высокая теплопроводность, непрозрачность, металлический блеск, твердость, пластичность, способность кристаллизоваться с образованием кристаллической решетки высокой симметрии (за исключением Hg): объемноцентрированный куб (Nb, Ta, Pb, Cr и др.), гранецентрированный куб (Cu, Ni, Fe, Al, Ag, Au и др.), гексагональная плотная упаковка (Mg, Be, Cd, Zn, Ti, Zr и др.). Металлы могут быть легкими (для Li $\rho = 0,534 \text{ г/см}^3$, для Mg $\rho = 1,738 \text{ г/см}^3$) и тяжелыми (для Os $\rho = 22,59 \text{ г/см}^3$, для Ir $\rho = 22,65 \text{ г/см}^3$); легкоплавкими (для Hg – минус $38,8 \text{ }^\circ\text{C}$, Cs – $28,4 \text{ }^\circ\text{C}$, Ga – $29,76 \text{ }^\circ\text{C}$) и тугоплавкими (для W – $3390 \text{ }^\circ\text{C}$). Для некоторых металлов характерно явление полиморфизма.

В зависимости от положения в периодической таблице (степени заполнения внешних и предвнешних уровней) все металлы делятся на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы.

Большинство металлов в природе находится в виде соединений с другими элементами. Только немногие металлы встречаются в природе в свободном состоянии в заметных количествах (Au, Hg, Ag, Pt, отчасти Cu). Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов в виде, пригодном для получения промышленным путем, называются рудами.

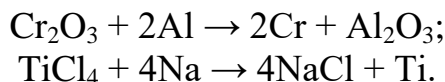
Руды содержат металлы в виде оксидов, сульфидов, сульфатов, карбонатов, силикатов, галоидных соединений. Если в руде содержатся несколько металлов, то такие руды называются полиметаллическими.

Все методы получения металлов сводятся к процессу восстановления их из ионного состояния:



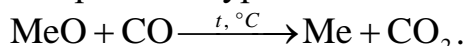
Основные способы получения металлов:

1. **Вытеснение металла из его соединений** более активным металлом. Этот процесс может протекать в водных растворах – гидрометаллургия (происходит вытеснение металлом, имеющим меньшее значение стандартного электродного потенциала), а также в расплавах при высоких температурах – металлотермия. Например, такой процесс был осуществлен Х. Эрстедом в 1826 г. при получении алюминия путем его восстановления из хлорида при нагревании амальгамой калия, а затем по усовершенствованной Ф. Велером методике и чистым металлическим калием. Al, Mg, Ca, Na, Ba, Li, La отличаются высокой химической активностью и могут вытеснять другие металлы из их оксидов или соединений:

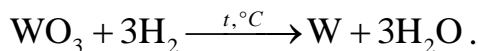


Использование порошка алюминия для восстановления других металлов носит название алюминотермии (алюмотермии). Этот метод был изобретен Н. Н. Бекетовым в 1859 г. и предложен для промышленного использования Г. Гольдшмидтом в 1894 г. Металлотермия начала применяться в промышленных масштабах в конце XIX – начале XX века. Если вытеснение металла при высоких температурах происходит при участии углерода, то такой процесс называется карботермией. Кроме того, в качестве восстановителя может быть использован кремний.

2. **Восстановление металлов из их соединений** газообразными CO и H₂ в присутствии твердого угля. Этот процесс осуществляется только при высоких температурах и называется пирометаллургией:

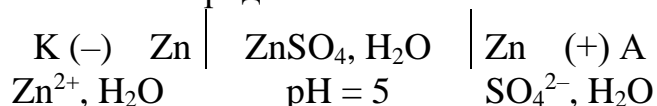


Данный процесс для некоторых металлов может сопровождаться образованием карбидов, тогда в качестве восстановителя используют водород:



3. **Электрометаллургия (электролиз)** – разложение соединений под действием электрического тока. Данный процесс можно вести в водных растворах, а также в расплавах при повышенных температурах. Такой способ применим для получения металлов любой активности, но только из соединений ионного типа.

Пример. Составьте электрохимическую схему для получения цинка с использованием цинковых электродов.



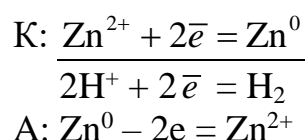


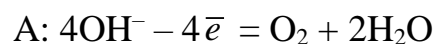
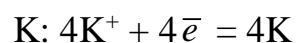
Схема электролиза на растворимых электродах используется:

– для очистки металлов от примесей (электрорафинирование). В этом случае металл с примесями подключают к положительному полюсу внешнего источника тока (анод), к отрицательному – чистый металл (катод), в качестве электролита используют водный раствор хорошо растворимой соли этого же металла;

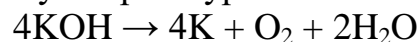
– анодного травления (полировки) металлов и изделий из них. К положительному полюсу подключают изделие, требующее обработки;

– получения покрытий. Изделие в данном случае подключают к отрицательному полюсу внешнего источника тока (катод).

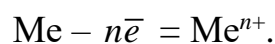
Для получения активных металлов проводят электролиз расплавов:



Суммарное уравнение электролиза:



Химические свойства металлов весьма разнообразны, однако общим для них является то, что они всегда бывают восстановителями – участие их в реакциях сопровождается окислением (отдачей электронов) и образованием положительных ионов:



В то же время каждый из металлов в зависимости от особенностей строения его атома проявляет свои индивидуальные свойства, которые обусловлены различной величиной энергии ионизации, прочностью кристаллической решетки, характером среды и особенностями взаимодействия со средой. Так как большинство физико-химических процессов протекают в водных растворах или в атмосферных условиях, то для оценки химической активности металлов при стандартных условиях можно использовать электрохимический ряд активности, т. е. значения электродных потенциалов $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^\circ$.

Из ряда активности следует:

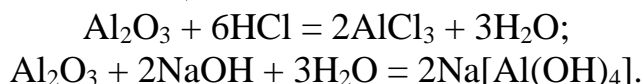
1) чем меньше значение электродного потенциала, тем активнее металл. Для активных металлов (Mg, Cr, Fe, Cd и др.) он отрицателен, для малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) – положителен;

2) каждый металл этого ряда вытесняет все последующие за ним металлы из растворов их солей;

3) металлы, стоящие в ряду активности до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот, а стоящие после – нет.

Металлические конструкции постоянно контактируют с воздухом, в котором активными компонентами являются O_2 , Cl_2 , H_2O и т. д.

С кислородом воздуха взаимодействуют почти все металлы, за исключением благородных, причем щелочные и щелочноземельные – очень активно. Другие металлы, хотя и взаимодействуют менее активно, однако окисление их всегда термодинамически выгодно, т. к. сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Образующиеся при этом оксиды во многих случаях (например, как на алюминии, титане, хrome) повышают химическую устойчивость изделий из металла. Так, эластичные и плотные пленки Al_2O_3 и TiO_2 предохраняют металлы от контакта с воздухом и обеспечивают им высокую химическую пассивность. Однако пленка Al_2O_3 не защищает металл от действия разбавленных кислот и щелочей:



Железо ($\varphi^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$), являясь основным конструкционным материалом, устойчив в сухом воздухе, во влажном воздухе железо, наоборот, быстро ржавеет, т. е. покрывается бурым налетом гидратированного оксида железа (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бурая ржавчина):



Большинство металлов непосредственно взаимодействует с хлором, образуя растворимые хлориды. С водородом активно взаимодействуют только *s*-металлы I и II групп, образуя солеподобные гидриды с ионным характером связи.

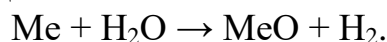
При взаимодействии *d*-металлов IV–VIII групп с N_2 , B, C, Si образуются нитриды, бориды, карбиды, силициды, обладающие высокой твердостью, тугоплавкостью, жаростойкостью.

В реальных условиях водная среда из-за природных физико-химических процессов отличается от нейтральной среды и становится либо щелочной, либо кислотной. Поэтому при оценке химической устойчивости металлических конструкций необходимо учитывать взаимодействие металлов с H_2O , растворами кислот и щелочей (сложные окислители).

С водой взаимодействуют те металлы, электродный потенциал которых $\varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ меньше минус 0,41 В (в ряду активности расположены до кадмия включительно):

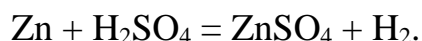


Менее активные металлы вступают в реакцию с водой при нагревании, образуя гидроксиды или оксиды:

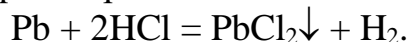


Металлы Nb, Ta, V, Mn, Ti взаимодействуют с H_2O только в присутствии сильных окислителей (H_2O_2).

С разбавленными кислотами (типа HCl , H_2SO_4) взаимодействуют все металлы, стоящие в ряду активностей до H_2 . Окислителем выступают ионы H^+ . Так, например, цинк ($\varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$) стоит в ряду активностей до водорода и реагирует с соляной и разбавленной серной кислотами. Продуктами реакций являются соли цинка и выделяющийся водород H_2 :



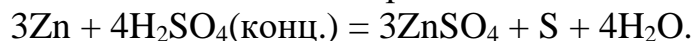
Однако образование в ряде случаев на поверхности металла трудно растворимых соединений приводит практически к полному прекращению реакции. Свинец Pb ($\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = -0,126 \text{ В}$) при взаимодействии с разбавленными H_2SO_4 и HCl покрывается трудно растворимыми соединениями PbSO_4 , PbCl_2 :



Концентрированная серная кислота растворяет большинство металлов. Окислителями в них являются ионы SO_4^{2-} , степень окисления которых зависит от активности металлов:

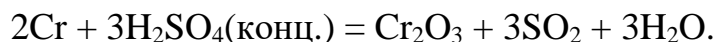
– малоактивные металлы восстанавливают SO_4^{2-} до SO_2 (газ с запахом серы или «жженных спичек»);

– средней активности и активные металлы восстанавливают SO_4^{2-} до S (желтоватый оттенок) или H_2S (газ с запахом тухлых яиц). Продукты реакции зависят от активности металлов и концентрации кислоты:

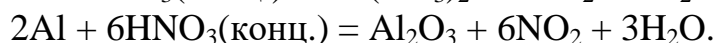
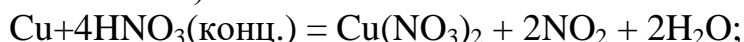


Свинец хорошо растворяется в $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$, образуя хорошо растворимое соединение $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$.

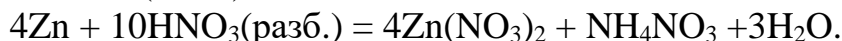
Металлы Al, Cr, Fe в $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ пассивируются, т. е. покрываются защитными оксидными пленками Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , защищающие металл от воздействия кислоты:



В концентрированной и разбавленной азотной кислоте окислителем являются ионы NO_3^- . С концентрированной HNO_3 взаимодействуют почти все металлы, за исключением Al, Cr, Fe, которые в $\text{HNO}_3(\text{конц.})$ пассивируются (покрываются защитными оксидными пленками). Основной продукт восстановления $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2$ (бурый газ), иногда – NO, если металл очень активный (щелочной или щелочно-земельный):



Характер взаимодействия металлов с разбавленной азотной кислотой зависит от активности металла и степени разбавления. Чем активнее металл, тем глубже восстановление ионов NO_3^- . Малоактивные металлы восстанавливают NO_3^- до NO (бесцветный газ с резким запахом), средней активности металлы восстанавливают NO_3^- до N_2O или N_2 (газ без запаха), активные металлы – до NH_3 (аммиак), который в водном растворе с избытком кислоты образует аммонийную соль NH_4NO_3 (NH_4^+):

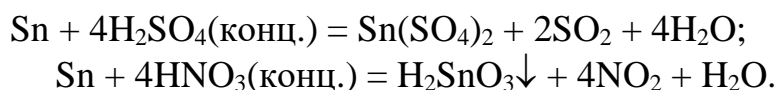


Свинец ($\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ = -0,126 \text{ В}$) легко растворяется в разбавленной и концентрированной HNO_3 :

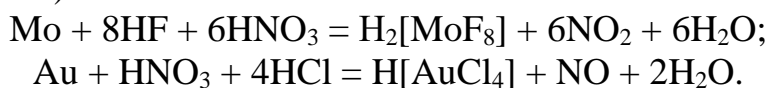


Олово ($\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = -0,136 \text{ В}$) проявляет высокую активность при взаимодействии с разбавленными кислотами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ; концентрированная

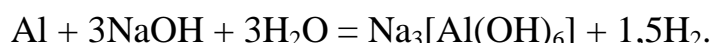
H_2SO_4 (конц.) хорошо растворяет олово; концентрированная HNO_3 (конц.), напротив, приводит к образованию на поверхности олова белого осадка H_2SnO_3 :



Nb, Ta, Mo, W устойчивы к действию минеральных кислот, однако растворяются в горячей смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$; Pt, Au, Pd растворяются только в царской водке ($\text{HNO}_3 : 3\text{HCl}$):

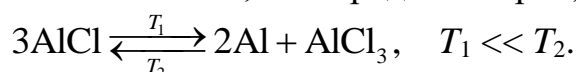


С растворами щелочей активно взаимодействуют лишь амфотерные металлы (Al, Zn, Be, Sn, Pb и др.). Признаком реакции является выделяющийся водород:

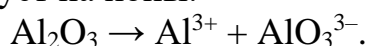


Железо устойчиво к действию щелочей. V, Nb, Ta, Ti, Mo, W взаимодействуют со щелочами только в присутствии сильных окислителей (H_2O_2).

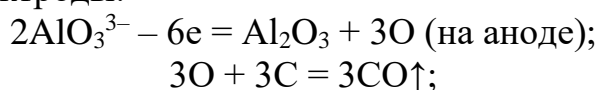
Алюминий самый распространенный металл в земной коре (его содержание составляет $\sim 8,8\%$), весьма активен ($\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ = -1,67\text{ В}$), поэтому в природе в свободном состоянии почти не встречается, а находится практически исключительно в виде соединений: бокситов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$), алюмосиликатов $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot (\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16})$ и т. д. Самородный алюминий является крайне редким минералом, открытым в 1978 г., встречается преимущественно в виде микроскопических выделений сплошного мелкозернистого строения, образуя, в частности, пластинчатые или чешуйчатые кристаллы до 1 мм и нитевидные кристаллы длиной до 0,5 мм при толщине нитей несколько микрометров. Его существование в природе в металлическом виде обусловлено протеканием в земной коре обратимых реакций с галогенами, кислородом и серой, подобных этой:

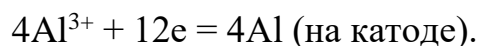


Из приведенной схемы видно, что при высоких температурах (порядка 1000°C и выше) стабилизируется степень окисления алюминия +1, но при понижении температуры соединения одновалентного алюминия диспропорционируют и элемент переходит в другие, более устойчивые при низких температурах степени окисления. Металлический алюминий – легкий металл, он почти в три раза легче железа, лучший проводник тепла и электричества после серебра и меди. Алюминий в технике получают электролизом расплава смеси, состоящей из чистого Al_2O_3 и криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ при температуре $900\text{--}950^\circ\text{C}$. В расплаве Al_2O_3 диссоциирует на ионы:



На катоде выделяется алюминий, а на аноде разряжаются анионы и окисляют графитовые электроды:





Алюминий устойчив на воздухе, в горячей и холодной воде. Не растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах, т. к. на его поверхности образуется тонкая и очень прочная пленка Al_2O_3 . Однако оксид алюминия проявляет амфотерные свойства, т. е. взаимодействует с кислотами и щелочами. Алюминий, лишенный оксидной пленки, весьма активен и взаимодействует с водой и разбавленными кислотами.

Алюминий – один из наиболее применяемых металлов в современной технике. Его используют как простое вещество, так и в разнообразных сплавах и соединениях. В частности, его сплав с магнием применяют как конструкционный материал для низкотемпературных ядерных реакторов. Будучи хорошим проводником электричества, применяется для изготовления электрических кабелей в различных электрохимических приборах. Алюминий не токсичен и находит широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности.

При протекании физико-химических процессов взаимодействия между металлами и растворами электролитов в ряде случаев могут протекать реакции вытеснения металлов из их соединений более активными металлами.

В результате на поверхности металлов осаждаются другие металлы, что приводит к образованию микрогальванических элементов, в которых металл с меньшим значением электродного потенциала $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ является анодом, с большим значением $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – катодом. Такие процессы приводят в конечном счете к электрохимической коррозии активных металлов.

Несмотря на большое количество металлов, их свойства не могут удовлетворить запросы новейшей техники. Поэтому в ряде случаев используются их смеси, находящиеся в расплавленном состоянии, при охлаждении которых образуются сплавы. В зависимости от характера и условий взаимодействия сплавы могут представлять собой механическую смесь кристаллов отдельных металлов, твердые растворы или химические соединения (интерметаллиды).

Пользуясь химическими методами, можно установить качественный состав сплава. Для обнаружения катионов или анионов в сплаве их переводят с помощью аналитических (качественных) реакций в характерные осадки, либо в растворимые окрашенные соединения, или в летучие соединения со специфическим запахом. Однако необходимо иметь в виду, что аналитические реакции указывают на наличие или отсутствие того или иного иона лишь при соблюдении определенных условий: концентрации раствора, реакции среды, температуры, времени, отсутствии мешающих определению ионов.

6.2. Экспериментальная часть

6.2.1. Получение металлов методом вытеснения из соединений

6.2.1.1. Получение металлов методом вытеснения из растворов соединений

Порядок выполнения опыта. Налейте в пробирку 2–4 мл раствора CuSO_4 и опустите в него железную стружку. Осторожно встряхните содержи-

мое пробирки. Через 1–2 мин слейте раствор в другую пробирку, промойте стружку дистиллированной водой и тщательно осмотрите ее поверхность. Что наблюдаете на поверхности стружки? Добавьте в пробирку 1–2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (индикатор на ионы Fe^{2+}). Что наблюдаете?

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Почему на поверхности железной стружки появился налет? Какой металл выделился на поверхности железной стружки?

2. О чем свидетельствует синее окрашивание раствора после добавления индикатора на ионы Fe^{2+} гексацианоферрата (III) калия?

6.2.1.2. Получение металлов методом металлотермии

Демонстрационный опыт. Выполняется преподавателем под вытяжкой при опущенном защитном стекле!

Реактивы. Оксид железа (III) Fe_2O_3 или оксид железа (II, III) Fe_3O_4 (феррит железа), алюминиевая пудра Al, инициатор горения¹, разбавленная соляная кислота.

Посуда и приборы. Керамическая пластинка или асбестовый картон размером 20×20 см², тугоплавкий тигель, шпатель, бюксы для оксида железа (III) Fe_2O_3 и для алюминиевой пудры, стакан на 150–200 мл, спички.

Порядок выполнения опыта. На керамическую пластинку или асбестовый картон поставьте тугоплавкий тигель, в который при помощи шпателя насыпьте из бюксов заранее взвешенные в эквивалентных количествах оксид железа (III) Fe_2O_3 или оксид железа (II, III) Fe_3O_4 и алюминиевую пудру, и тщательно и аккуратно перемешайте их, делая углубление в центре. Алюминиевая пудра при неаккуратном обращении пылит и легко уносится током воздуха. В углубление внесите инициатор горения, который необходимо поджечь, быстро убрав руку. Происходит быстрое и энергичное взаимодействие в соответствии со следующими уравнениями:



Опишите наблюдения.

После остывания тигля следует извлечь из него восстановленное железо магнитом, предварительно обернув последний в полиэтилен для облегчения отделения мелких частиц железа от поверхности магнита. Отделите от него притянутые к магниту частицы и высыпьте их в стакан с раствором соляной кислоты. Что происходит и почему?

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений во время протекания реакции алюминия с одним из оксидов железа. Какой металл восстановился в результате реак-

¹ В качестве инициатора горения можно использовать небольшие количества смеси железных опилок, алюминиевого или магниевых порошков и бертолетовой соли – хлората калия $KClO_3$.

ции и почему? Как на практике можно использовать подобные реакции и данную реакцию оксида железа с алюминием в частности?

2. Каким свойством железа вы воспользовались для отделения восстановленного железа от смеси продуктов реакции?

3. Каким образом было доказано, что отделенное от смеси продуктов реакции вещество является металлическим железом? Запишите уравнение соответствующей реакции.

6.2.2. Получение металлов методом электролиза водных растворов электролитов

Порядок выполнения опыта. Налейте в электролизер 0,5 М раствор CuSO_4 , опустите в него графитовые электроды таким образом, чтобы они были погружены на 2–3 см в раствор. Соедините графитовые электроды с источником постоянного тока: катод к минусу (–), анод к плюсу (+) и пропускайте ток напряжением 15–20 В в течение 3–5 мин. Наблюдайте за процессами на электродах. Выключите выпрямитель и достаньте электроды из электролизера. Обратите внимание на вид поверхности катода. В анодное пространство электролизера опустите полоску индикаторной бумаги и по цветовой эталонной шкале определите значение pH раствора.

После этого, не отключая электролизер от источника питания, поменяйте электроды в коленах электролизера и подключите электрод с выделившейся медью к положительному полюсу источника тока (анод), а электрод без меди – к отрицательному полюсу источника тока (катод). Снова пропустите через систему электрический ток. Что происходит с медью на аноде? Какое вещество выделяется на катоде? Выключите электролизер, отключите электроды. Запишите схему и уравнения анодно-катодных процессов, протекающих при электролизе сульфата меди на медном аноде.

Отработанный раствор слейте в сосуд для отходов. Электролизер и электроды промойте проточной водой.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Объясните появление розового налета на поверхности катода в первом случае. Какой металл выделился на катоде?

2. Какой газ выделился на аноде в первом случае? Окисляются ли кислородсодержащие ионы SO_4^{2-} на аноде при данном напряжении?

3. Составьте схему электролиза раствора CuSO_4 на графитовых электродах.

4. Что происходит с медью на аноде во втором случае? Какое вещество выделяется на катоде? Составьте схему электролиза раствора CuSO_4 с графитовым катодом и медным анодом.

6.2.3. Восстановительные свойства металлов

Порядок выполнения опыта. В две пробирки внесите по 1–2 мл следующих растворов: в первую – CuSO_4 , во вторую – ZnSO_4 . В первую пробирку поместите кусочек цинка, во вторую – кусочек меди. Осторожно встряхните

содержимое пробирок. Через 2–3 мин запишите результаты наблюдений. Вылейте содержимое пробирок в сосуд для отходов, сполосните пробирки дистиллированной водой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Объясните, какие металлы выступают в качестве восстановителей в каждом случае? Почему не протекает реакция во второй пробирке? Как это связано с величиной электродного потенциала $\varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ и активностью металлов?

2. Выпишите из таблицы значения φ° для сопряженных пар: Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu . Запишите уравнение протекающей реакции в краткой ионной и молекулярной формах, процессов окисления и восстановления.

3. Какие функции могут выполнять в окислительно-восстановительных реакциях свободные металлы, элементарные ионы металлов и почему? Сделайте вывод о химической активности металлов в водных растворах электролитов.

6.2.4. Взаимодействие металлов с разбавленными минеральными кислотами

6.2.4.1. Взаимодействие металлов с разбавленной серной кислотой

Порядок выполнения опыта. В четыре пробирки налейте 2–4 мл 1 н. раствора разбавленной серной кислоты и поместите в них кусочки следующих металлов: в первую пробирку – цинк, во вторую – алюминий, в третью – железо, в четвертую – медь. Что наблюдаете?

В пробирку с железом добавьте 1–2 капли гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Обратите внимание на появление синего окрашивания. Запишите результаты всех наблюдений. Вылейте содержимое пробирок в сосуд для отходов, сполосните пробирки водой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. С какими металлами реагирует серная разбавленная кислота и почему? Какой ион выступает в качестве окислителя?

2. Объясните, почему в соответствии с условием самопроизвольного протекания ОВР в водных растворах электролитов реакция с алюминием возможна, а на практике не протекает. Как это связано с явлением пассивации? Укажите влияние пассивирующих (оксидных) слоев на поверхности активных металлов на характер протекания ОВР.

3. О чем свидетельствует синее окрашивание раствора в пробирке с железом после добавления индикатора на ионы Fe^{2+} ?

3. Чем объясняется отсутствие признаков реакции в пробирке с медью?

4. Сделайте вывод о химической активности металлов в водных растворах электролитов.

6.2.4.2. Взаимодействие металлов с разбавленной азотной кислотой

Порядок выполнения опыта. Опыт необходимо проводить в вытяжном шкафу! В четыре пробирки налейте 2–4 мл 1 н. раствора разбавленной азотной кислоты и поместите в них кусочки следующих металлов: в первую пробирку – цинк, во вторую – алюминий, в третью – железо, в четвертую – медь. Что наблюдаете?

В пробирку с железом добавьте 1–2 капли раствора роданида калия $KCN\cdot S$. Обратите внимание на появление красного окрашивания. Запишите результаты всех наблюдений. Вылейте содержимое пробирок в сосуд для отходов, вымойте пробирки водой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. С какими металлами реагирует азотная разбавленная кислота и почему? Что является окислителем в данном случае?
2. Запишите уравнения реакций в ионном виде, а также составьте полные молекулярные уравнения реакций взаимодействия. Расставьте коэффициенты.
3. О чем свидетельствует красное окрашивание раствора в пробирке с железом после добавления индикатора на ионы Fe^{3+} ?
4. Сделайте вывод о влиянии разбавленной азотной кислоты на химическую устойчивость металлов.

6.2.5. Взаимодействие металлов с концентрированными минеральными кислотами

Порядок выполнения опыта. Опыт необходимо проводить в вытяжном шкафу! В две пробирки поместите железную стружку и добавьте в них следующие кислоты: в первую – концентрированную серную кислоту, во вторую – концентрированную азотную кислоту. Что наблюдаете? Обратите внимание, происходит ли выделение газа из пробирок. Слейте растворы, промойте стружку дистиллированной водой и тщательно осмотрите ее поверхность. Запишите уравнения реакций взаимодействия железа с кислотами, учитывая, что в концентрированных кислотах железо пассивируется, т. е. появляется пленка Fe_2O_3 темно-красного или черного цвета.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Что является окислителем в данном случае?
2. Запишите уравнения реакций в ионном виде, а также составьте полные молекулярные уравнения реакций взаимодействий, расставьте коэффициенты.
3. Сделайте вывод о взаимодействии металлов с концентрированными минеральными кислотами.

6.2.6. Взаимодействие металлов со щелочами

Порядок выполнения опыта. В две пробирки поместите небольшие кусочки следующих металлов: в первую пробирку – алюминий, во вторую – железную стружку. Добавьте в каждую пробирку 2–3 капли дистиллированной воды и 4–5 мл 2 н. раствора NaOH. Осторожно встряхните пробирки, при необходимости подогрейте. Что наблюдаете? Почему в пробирке с алюминием происходит интенсивное выделение водорода, а в пробирке с железной стружкой отсутствуют признаки реакции?

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Что является окислителем в данном случае?
2. Какие металлы взаимодействуют со щелочами? Запишите уравнение реакции взаимодействия алюминия с раствором щелочи.

6.2.7. Пассивирование алюминия и разрушение пленки Al_2O_3 хлорид-ионами

Порядок выполнения опыта. Опыт необходимо проводить в вытяжном шкафу! В химический стакан поместите гранулу алюминия и добавьте 2–4 мл концентрированной азотной кислоты. Затем пинцетом достаньте гранулу Al, промойте дистиллированной водой и поместите в другой стакан с раствором сульфата меди CuSO_4 . Почему на алюминиевой грануле не происходит выделение меди?

Достаньте алюминиевую гранулу из раствора CuSO_4 , промойте водой и опустите ее в 15%-й раствор соляной кислоты HCl. Что наблюдаете?

Промойте гранулу водой и вновь быстро опустите в раствор CuSO_4 . Что наблюдаете на поверхности алюминия? Происходит ли обесцвечивание раствора?

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Запишите уравнения реакции взаимодействия алюминия с концентрированной азотной кислотой, учитывая, что при взаимодействии алюминия с концентрированной азотной кислотой на поверхности металла образуется оксидная пленка Al_2O_3 .
2. Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с соляной кислотой? На что указывает выделение водорода на поверхности гранулы. Запишите уравнение реакции.
3. Какой металл выделяется на алюминиевой грануле в последнем случае? Запишите уравнение реакции взаимодействия алюминия с CuSO_4 в молекулярной и краткой ионной формах, указав окислитель и восстановитель.
4. Что происходит при контакте двух различных металлов, находящихся в среде электролита? Как называется такая коррозия? Составьте схему микрогальванического элемента и запишите уравнения анодно-катодных процессов коррозии. Какой металл подвергается коррозии?

6.3. Контрольные задания

1. Приведите схему электролизной системы для получения металлического цинка на стальной пластинке. Запишите уравнения электродных реакций.
2. Составьте электрохимическую систему для получения электрорафинированной меди из черновой, содержащей примеси железа, свинца и серебра.
3. Почему при взаимодействии активных металлов с разбавленной и концентрированной серной кислотой образуются различные продукты? Ответ поясните приведением соответствующих уравнений реакций.
4. Объясните, почему концентрированные серную и азотную кислоты можно хранить в железной емкости, а разбавленные – нельзя. Напишите соответствующие уравнения реакций, укажите окислитель и восстановитель. Как это связано с явлением пассивации?

Рекомендуемая литература

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М. : Лань, 2021. – 744 с.
2. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М. : Ленанд, 2018. – 600 с.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник для вузов / Н. Л. Глинка. – СПб. : Химия, 2003. – 728 с.
4. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : ИЦ «Академия», 2013. – 496 с.
5. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия : учебник / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк., 2007. – 526 с.
6. Дробашева, Т. Н. Общая химия : учебник / Т. Н. Дробашева. – Ростов н/Д : Феникс, 2004. – 447 с.
7. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – М. : Интеграл-Пресс, 2005. – 240 с.
8. Общая химия. Теория и задачи : учеб. пособие / под ред. Н. В. Коровина, Н. В. Кулешова. – СПб. : Лань, 2014. – 496 с.
9. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск : Современная школа, 2005. – 608 с.
10. Химия : пособие / И. А. Забелина [и др.]. – Минск : БГУИР, 2015. – 84 с.
11. Химия : пособие / И. А. Забелина [и др.]. – Минск : БГУИР, 2016. – 103 с.

Приложение

Таблица П.1

Значения констант диссоциации некоторых слабых кислот
в водных растворах при 298 К

| Название кислоты | Формула | Название соли | Сила кислоты, значение K_d |
|------------------|----------------------------------|---------------|------------------------------|
| Азотистая | HNO_2 | Нитриты | $4,0 \cdot 10^{-4}$ |
| Ортоборная | H_3BO_3 | Ортобораты | $5,8 \cdot 10^{-10}$ |
| Метаборная | HBO_2 | Метабораты | $7,5 \cdot 10^{-10}$ |
| Бромноватистая | HOBr | Гипобромиты | $2,1 \cdot 10^{-9}$ |
| Йодноватистая | HOI | Гипойодиты | $2 \cdot 10^{-11}$ |
| Муравьиная | HCOOH | Формиаты | $1,8 \cdot 10^{-4}$ |
| Селеноводородная | H_2Se | Селениды | K_1 $1,7 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | K_2 $1,0 \cdot 10^{-11}$ |
| Сернистая | H_2SO_3 | Сульфиты | K_1 $1,6 \cdot 10^{-2}$ |
| | | | K_2 $6,3 \cdot 10^{-6}$ |
| Сероводородная | H_2S | Сульфиды | K_1 $6,0 \cdot 10^{-3}$ |
| | | | K_2 $1,0 \cdot 10^{-14}$ |
| Теллуристая | H_2TeO_3 | Теллуриты | K_1 $3,0 \cdot 10^{-3}$ |
| | | | K_2 $2,0 \cdot 10^{-6}$ |
| Угольная | H_2CO_3 | Карбонаты | K_1 $4,5 \cdot 10^{-7}$ |
| | | | K_2 $4,7 \cdot 10^{-11}$ |
| Уксусная | CH_3COOH | Ацетаты | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Хлорноватистая | HOCl | Гипохлориты | $5,0 \cdot 10^{-8}$ |
| Фосфорная | H_3PO_4 | Ортофосфаты | K_1 $7,5 \cdot 10^{-3}$ |
| | | | K_2 $6,2 \cdot 10^{-8}$ |
| | | | K_3 $2,2 \cdot 10^{-13}$ |
| Фтороводородная | HF | Фториды | $6,6 \cdot 10^{-4}$ |
| Синильная | HCN | Цианиды | $7,9 \cdot 10^{-10}$ |
| Родановодородная | HCNS | Роданиды | $1,0 \cdot 10^{-4}$ |
| Щавелевая | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | Оксалаты | K_1 $5,6 \cdot 10^{-2}$ |
| | | | K_2 $7,2 \cdot 10^{-5}$ |

Таблица П.2

Значения констант диссоциации некоторых слабых оснований
в водных растворах при 298 К

| Название основания | Формула | Сила основания, значение K_d |
|------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Аммония гидроксид | NH_4OH | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Серебра гидроксид | AgOH | $1,1 \cdot 10^{-4}$ |
| Свинца гидроксид | $\text{Pb}(\text{OH})_2$ | K_1 $9,6 \cdot 10^{-4}$ |
| | | K_2 $3,0 \cdot 10^{-8}$ |
| Марганца гидроксид | $\text{Mn}(\text{OH})_2$ | K_2 $4,0 \cdot 10^{-4}$ |
| Цинка гидроксид | $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | K_1 $4,4 \cdot 10^{-5}$ |
| | | K_2 $1,5 \cdot 10^{-9}$ |
| Железа (III) гидроксид | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | K_2 $1,8 \cdot 10^{-11}$ |
| | | K_3 $1,4 \cdot 10^{-12}$ |
| Кобальта гидроксид | $\text{Co}(\text{OH})_2$ | K_2 $4,0 \cdot 10^{-5}$ |
| Железа (II) гидроксид | $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | K_2 $1,3 \cdot 10^{-4}$ |
| Алюминия гидроксид | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | K_3 $1,4 \cdot 10^{-9}$ |
| Меди гидроксид | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | K_2 $3,4 \cdot 10^{-7}$ |
| Никеля гидроксид | $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | K_2 $2,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Кадмия гидроксид | $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | K_2 $5,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Хрома гидроксид | $\text{Cr}(\text{OH})_3$ | K_3 $1,0 \cdot 10^{-10}$ |

Стандартные электродные потенциалы металлов
и некоторых газовых электродов в водных растворах

| Электрод | Электродные реакции | φ°_{298} , В |
|--|---|-----------------------------|
| Li ⁺ /Li | $\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$ | -3,045 |
| K ⁺ /K | $\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$ | -2,925 |
| Rb ⁺ /Rb | $\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$ | -2,925 |
| Cs ⁺ /Cs | $\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$ | -2,923 |
| Ca ²⁺ /Ca | $\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$ | -2,866 |
| Na ⁺ /Na | $\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$ | -2,714 |
| Mg ²⁺ /Mg | $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$ | -2,363 |
| Al ³⁺ /Al | $\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$ | -1,662 |
| Mn ²⁺ /Mn | $\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$ | -1,179 |
| Zn ²⁺ /Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0,763 |
| Cr ³⁺ /Cr | $\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$ | -0,744 |
| Fe ²⁺ /Fe | $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0,440 |
| Cd ²⁺ /Cd | $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ | -0,403 |
| Co ²⁺ /Co | $\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$ | -0,277 |
| Ni ²⁺ /Ni | $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$ | -0,250 |
| Sn ²⁺ /Sn | $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$ | -0,136 |
| Pb ²⁺ /Pb | $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$ | -0,126 |
| H ⁺ /½H ₂ | $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$ | 0,000 |
| Bi ³⁺ /Bi | $\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$ | +0,21 |
| Cu ²⁺ /Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0,337 |
| Hg ²⁺ /Hg | $\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$ | +0,788 |
| Ag ⁺ /Ag | $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ | +0,799 |
| Hg ²⁺ /Hg | $\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$ | +0,85 |
| ½O ₂ +H ₂ O/2OH ⁻ | $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$ | +0,400 |
| Au ³⁺ /Au | $\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1,498 |
| Au ⁺ /Au | $\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1,69 |

Константы нестойкости (K_H) некоторых комплексных ионов
в водных растворах при 298 К

| Схема диссоциации комплексного иона | Константа нестойкости K_H |
|--|-----------------------------|
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ | $9,3 \cdot 10^{-8}$ |
| $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ | $1,1 \cdot 10^{-21}$ |
| $[\text{AgBr}_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$ | $7,8 \cdot 10^{-8}$ |
| $[\text{AgI}_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 4\text{I}^-$ | $1,8 \cdot 10^{-14}$ |
| $[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$ | $1,44 \cdot 10^{-20}$ |
| $[\text{AuCl}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 6\text{Cl}^-$ | $5,0 \cdot 10^{-22}$ |
| $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2\text{CN}^-$ | $5,0 \cdot 10^{-39}$ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$ | $7,75 \cdot 10^{-6}$ |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$ | $3,0 \cdot 10^{-33}$ |
| $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^-$ | $1,0 \cdot 10^{-19}$ |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3$ | $2,24 \cdot 10^{-8}$ |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ | $2,14 \cdot 10^{-13}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$ | $1,0 \cdot 10^{-24}$ |
| $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$ | $5,0 \cdot 10^{-28}$ |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$ | $1,0 \cdot 10^{-31}$ |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$ | $1,0 \cdot 10^{-24}$ |
| $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$ | $4,0 \cdot 10^{-42}$ |
| $[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$ | $2,0 \cdot 10^{-22}$ |
| $[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$ | $2,48 \cdot 10^{-30}$ |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3$ | $1,12 \cdot 10^{-8}$ |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$ | $1,86 \cdot 10^{-9}$ |
| $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$ | $3,46 \cdot 10^{-10}$ |
| $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$ | $3,6 \cdot 10^{-14}$ |

Учебное издание

Бычек Инга Владимировна
Позняк Александр Анатольевич
Ясюкевич Людмила Владимировна

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ.
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПОСОБИЕ

Редактор *Е. С. Юрец*
Корректор *Е. Н. Батурчик*
Компьютерная правка, оригинал-макет *А. А. Луцикова*

Подписано в печать 04.12.2023. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 6,16. Уч.-изд. л. 6,4. Тираж 60 экз. Заказ 36.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск