

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

ХИМИЯ

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
по одноименному курсу
для студентов нехимических специальностей
дневной формы обучения**

Гомель 2008

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
Р88

*Рекомендовано кафедрой «Материаловедение в машиностроении»
ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 6 от 20.02.2007 г.)*

Авторы: канд. техн. наук, доц. В. П. Русов,
ст. преподаватель Л. А. Кенько,
ст. преподаватель Н. А. Дервояд,
канд. техн. наук Т. И. Александрова

Рецензент: зав. каф. «Химия» учреждения образования «Белорусский государственный университет транспорта» д-р техн. наук, проф. *А. С. Неверов*;
зав. каф. «Машины и технология литейного производства»
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *Л. Е. Ровин*

Химия : лаб. практикум по одноим. курсу для студентов нехим. специальностей
P88 днев. формы обучения / В. П. Русов [и др.]. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. –
102 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное
место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа:
<http://lib.gstu.local>. – Загл. с титул. экрана.

Рассмотрена методика выполнения лабораторных работ. Рекомендован порядок их выполнения и составления отчетов.

Для студентов нехимических специальностей дневной формы обучения.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2008

ВВЕДЕНИЕ

Практикум включает тринадцать лабораторных работ, в которых представлена методика выполнения лабораторных работ, сведения об используемых процессах и приборах, рекомендован порядок выполнения лабораторных работ и составления отчетов.

Лабораторный практикум составлен в соответствии с учебной программой дисциплины «Химия». В лабораторном практикуме отражены необходимые для изучения студентами вопросы по следующим темам: строение атома и химическая связь, теория растворов, химическая термодинамика и кинетика, электрохимия, свойства металлов и полимерных материалов.

Для студентов специальностей: 1-36 02 01; 1-36 01 05; 1-36 20 02; 1-36 12 01 ; 1-36 01 01; 1-36 01 03; 1-51 02 02; 1-43 01 03; 1-43 01 05; 1-36 04 02; 1-53 01 05; 1-27 01 01.

Лабораторная работа № 1

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

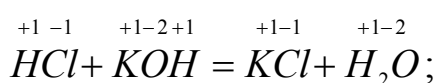
Теоретическая часть

Все многообразие реакций можно разделить на две группы:

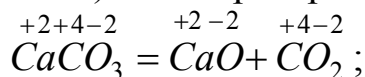
1) реакции, протекающие без изменения степени окисления реагирующих веществ.

К ним относятся:

а) реакции обмена:

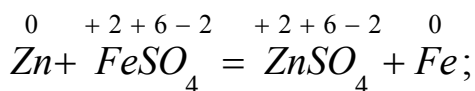


б) некоторые реакции соединения и разложения:

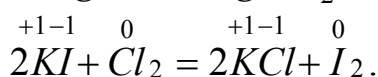
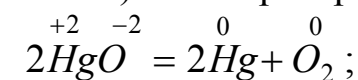


2) реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ:

а) реакции замещения:



б) некоторые реакции соединения и разложения:



Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называют такие реакции, в которых изменяются степени окисления реагирующих веществ.

При изучении химических реакций необходимо различать понятия “валентность элемента” и “степень окисления” его атома.

Валентностью элемента называют свойство его атомов присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Валентность атома определяют числом всех его связей с другими атомами. Например, в соединениях HCl и HClO валентность хлора равна единице (H–Cl, H–O–Cl).

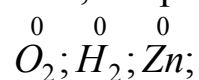
Степень окисления атома в молекуле – это условный электрический заряд, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому.

Для определения степени окисления атомов в химических соединениях следует руководствоваться следующими положениями:

а) атомы кислорода в соединениях проявляют степень окисления -2 (за исключением фторокислорода OF_2 и пероксидов металлов Me_2O_2 , в которых степень окисления кислорода равна соответственно $+2$ и -1);

б) атом водорода в соединениях проявляет степень окисления $+1$ (за исключением гидридов металлов MeH , в которых степень окисления водорода равна -1);

в) степень окисления атомов в молекулах простых веществ равна 0 , например:



г) молекула простого и сложного вещества электронейтральна, т.е. суммы положительных и отрицательных зарядов в ней равны;

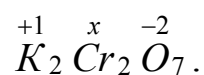
д) степени окисления постоянны у щелочных металлов $+1$, у щелочноземельных $+2$;

е) степень окисления неизвестного атома вычисляется через известные степени окисления других атомов.

Пример

Определить степень окисления хрома в молекуле $K_2Cr_2O_7$.

Решение



Из условия электронейтральности молекулы составляем уравнение:

$$2 \cdot 1 + 2 \cdot x - 2 \cdot 7 = 0$$

$$2x = 14 - 2$$

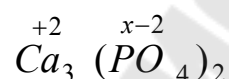
$$2x = 12; x = 6.$$

Степень окисления хрома равна $+6$.

Пример

Определить степень окисления фосфора в молекуле $Ca_3(PO_4)_2$.

Решение



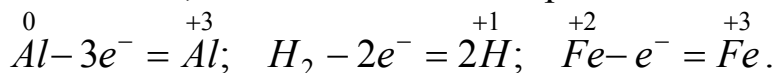
$$2 \cdot 3 + (x - 2 \cdot 4) \cdot 2 = 0$$

$$2x = 10; x = 5.$$

Степень окисления фосфора равна $+5$.

Современная теория окислительно-восстановительных реакций основана на следующих положениях:

1) **процесс окисления** заключается в отдаче электронов окисляющимся веществом; степень окисления при этом повышается, например:

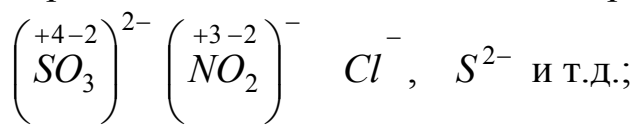


Атомы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**.

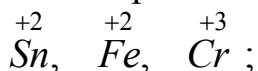
Типичными восстановителями являются:

а) элементы IA и IIA групп;

б) простые и сложные анионы, в которых более электроотрицательный элемент не имеет предельной степени окисления:

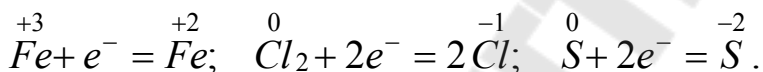


в) катионы с промежуточной степенью окисления, которая может возрасть:



г) некоторые вещества при высоких температурах: C, CO, H₂;

2) **процесс восстановления** заключается в присоединении электронов восстанавливаемым веществом, степень окисления при этом понижается, например:

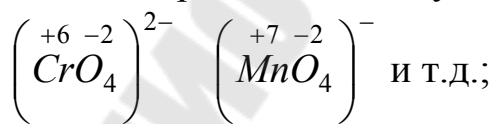


Атомы или ионы, присоединяющие электроны, называются **окислителями**.

Типичными окислителями являются:

а) простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью (элементы VIA, VIIA групп), например, фтор, кислород, хлор;

б) простые катионы с высокой степенью окисления, например, Sn^{+4} , Fe^{+3} и сложные анионы, в которых менее электроотрицательный элемент проявляет высшую степень окисления:



в) пероксиды металлов BaO₂, Na₂O₂ и др.;

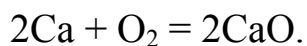
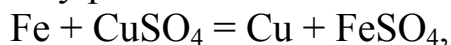
3) **окисление невозможно** без одновременно протекающего восстановления и наоборот.

Число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

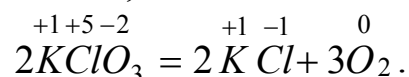
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Все ОВР делятся на три группы:

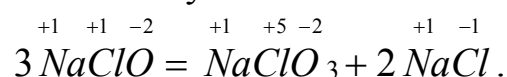
1. Реакции **межатомного и межмолекулярного** окисления-восстановления. В этих реакциях обмен электронами происходит между различными атомами и молекулами:



2. Реакции **внутримолекулярного** взаимодействия, когда и окислитель, и восстановитель находятся в одной молекуле:



3. Реакции **самоокисления-самовосстановления** (диспропорционирования), когда атомы одного и того же элемента внутри данной молекулы взаимно окисляют и восстанавливают друг друга:



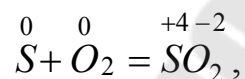
Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений химических реакций необходимо знать формулы исходных и получающихся в результате реакций веществ. Продукты реакции устанавливаются либо экспериментально, либо на основании известных свойств элементов. В исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковое число одних и тех же атомов (закон сохранения массы вещества).

Для составления уравнений ОВР обычно пользуются методом электронного баланса.

Метод электронного баланса

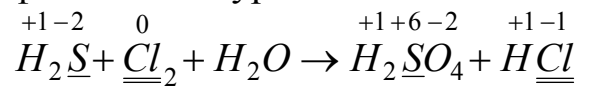
Этот метод заключается в определении степеней окисления атомов, подвергающихся окислению и восстановлению, с последующим сведением электронного баланса, например, в реакции:



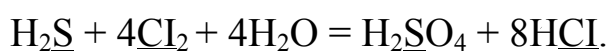
окисление серы сопровождается отдачей четырех электронов и присоединением их к кислороду. Этот процесс перераспределения электронов может быть выражен электронными уравнениями:



При окислении-восстановлении должен соблюдаться баланс отданных и присоединенных электронов. Для сбалансирования отданных и присоединенных электронов справа (или слева) от электронного уравнения проставляют множители, являющиеся основными коэффициентами уравнения:



$\overset{-2}{S} - 8e^- = \overset{+6}{S}$	2	1	окисление, восстановитель
$\overset{0}{Cl_2} + 2e^- = 2\overset{-1}{Cl}$	8	4	восстановление, окислитель



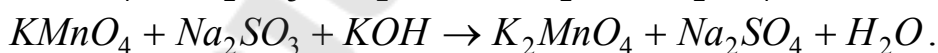
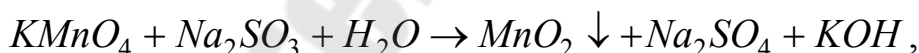
Экспериментальная часть

Цель работы: на конкретных лабораторных опытах ознакомиться с ОВР и научиться расставлять коэффициенты в уравнениях методом электронного баланса.

Опыт № 1

Окислительные свойства перманганата калия $KMnO_4$

Налейте в три пробирки по 5-6 капель раствора перманганата калия. Добавьте в одну из них 3-4 капли раствора серной кислоты, в другую столько же дистиллированной воды, а в третью столько же раствора гидроксида калия. Затем внесите во все три пробирки по 2-3 микрошпателя сульфита натрия. Наблюдайте обесцвечивание раствора перманганата калия в первой пробирке, выпадение бурого осадка во второй и позеленение раствора в третьей. Объясните наблюдаемые явления.

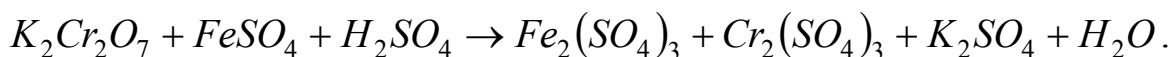


Расставьте коэффициенты в уравнениях, используя метод электронного баланса. Отметьте, как влияет реакция среды на восстановление перманганата калия.

Опыт № 2

Окислительные свойства дихромата калия $K_2Cr_2O_7$

Внесите в пробирку 5-6 капель раствора дихромата калия, добавьте 2-3 капли раствора серной кислоты и 2-3 микрошпателя сульфата железа (II). Объясните переход оранжевой окраски раствора в зеленую.

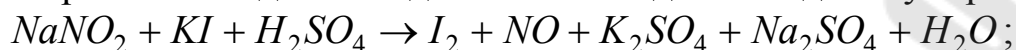


Расставьте коэффициенты в уравнении, используя метод электронного баланса.

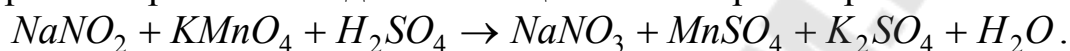
Опыт № 3

Окислительно-восстановительные свойства солей азотистой кислоты HNO_2

а) внесите в пробирку 5-6 капель водного раствора йодида калия, добавьте 2-3 капли раствора серной кислоты и 2-3 капли нитрита натрия. Наблюдайте выделение свободного йода и пузырьков газа.



б) внесите в пробирку 5-6 капель водного раствора перманганата калия, добавьте 2-3 капли раствора серной кислоты и 2-3 капли нитрита натрия. Наблюдайте обесцвечивание раствора.



Расставьте коэффициенты в уравнениях, используя метод электронного баланса.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что такое степень окисления атома?
3. Укажите степени окисления атомов в молекулах:
 $KClO_3$, $KClO_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Fe(CrO_2)_2$.
4. Напишите электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты по методу электронного баланса:
 $NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$,
 $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$.
5. Назовите типичные окислители и восстановители.
6. Назовите основные типы ОВР.

Лабораторная работа № 2

ОТНОШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ К ВОДЕ, КИСЛОТАМ И ЩЕЛОЧАМ

Теоретическая часть

Важнейшими химическими свойствами металлов являются их отношение к воде, водным растворам кислот и щелочей.

По химической активности (см. табл. «Ряд напряжений») все металлы (Me) можно разделить на 3 группы:

- Me высокой активности (Li...Al);
- Me средней активности (после Al и до H₂);
- Me неактивные (после H₂).

1. Отношение металлов к воде

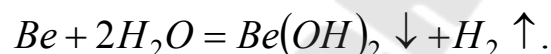
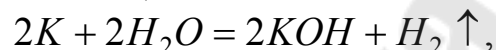
Во взаимодействии металлов с водой при комнатной температуре наблюдаются следующие случаи:

1) Металлы восстанавливают водород из воды, образуя растворимые гидроксиды (щелочи) или малорастворимые гидроксиды по следующей схеме:

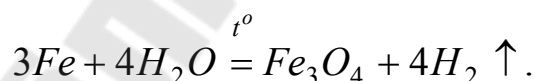
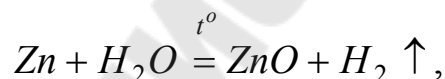


где n – валентность Me.

Эти реакции свойственны для всех металлов от Li до Al включительно (Al должен быть очищен от оксидной пленки или нагрет).



2) Металлы, расположенные в ряду напряжений между Al и H₂ (Me средней активности) реагируют с водой при температурах 500...700⁰C, т.е. реагируют с перегретым водяным паром, образуя оксид и выделяя водород. Например,



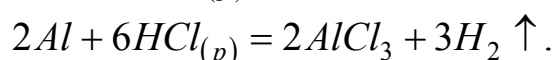
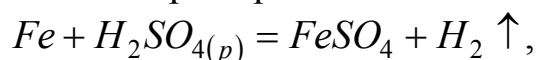
3) Металлы, расположенные в ряду напряжений после H₂ (неактивные Me) вытеснить водород из воды не могут ни при каких условиях.

2. Отношение металлов к разбавленным кислотам (кроме азотной)

Основным фактором оценки отношения металлов к разбавленным кислотам (кроме азотной), является их положение в таблице “Ряд напряжений”.

1) Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, т.е. имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов ($E_{Me/Me^{n+}}^0 < 0$), растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода.

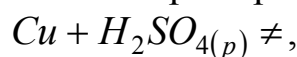
Например:



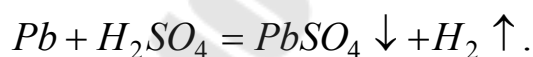
В качестве окислителя при этом выступает ион водорода H^+ в молекулах кислот.

2) Металлы, имеющие положительные значения стандартных электродных потенциалов ($E_{Me/Me^{n+}}^0 > 0$), с разбавленными кислотами не взаимодействуют. К числу таких металлов относятся: Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, а также Cu, Hg, Bi.

Например:



Однако, следует иметь в виду, что рядом напряжений следует пользоваться с учетом особенностей рассматриваемых реакций. Так, свинец ($E_{Pb/Pb^{2+}}^0 = -0,14B$) практически не растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах вследствие образования на его поверхности нерастворимых хлоридной и сульфатной пленок (происходит пассивирование):

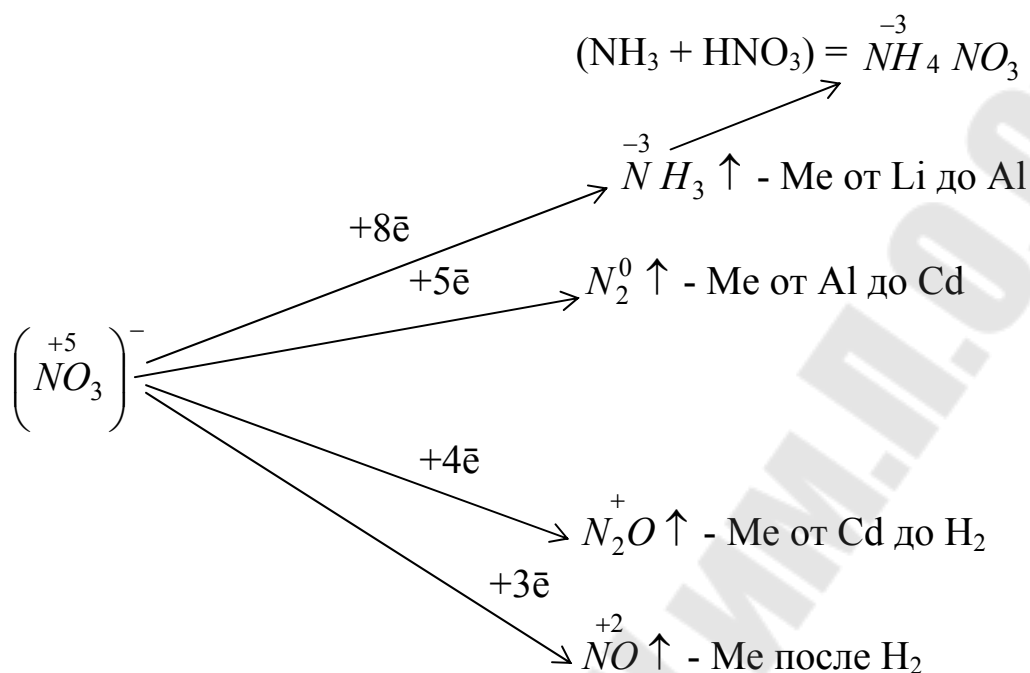


3. Отношение металлов к разбавленной азотной кислоте

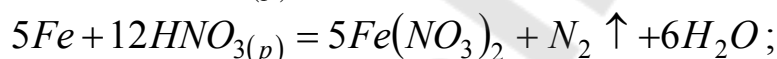
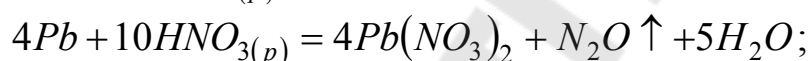
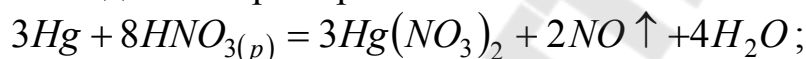
Азотная кислота обладает ярко выраженной окислительной активностью. Роль окислителя в ней выполняет не ион H^+ , а ион NO_3^- ,

$\left(\overset{+5}{N} \right)$, поэтому водород из азотной кислоты не вытесняется.

В зависимости от активности Ме, реагирующего с разбавленной HNO_3 , восстановление $\left(\overset{+5}{\text{NO}_3}\right)^-$ идет по следующей схеме:



Не реагируют с $\text{HNO}_{3(p)}$ благородные металлы, кроме серебра и палладия. Например:

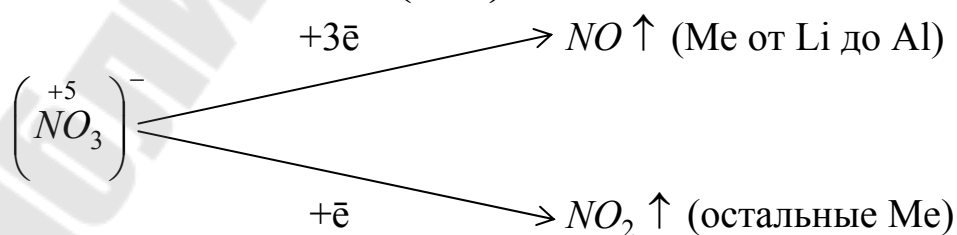


4. Отношение металлов

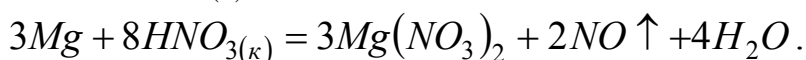
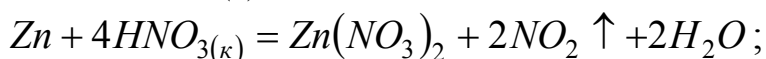
к концентрированной азотной кислоте и “царской водке”

В концентрированной азотной кислоте так же, как и в разбавленной, роль окислителя выполняет ион $\text{NO}_3^-\left(\overset{+5}{\text{N}}\right)$.

Восстановление $\left(\overset{+5}{\text{NO}_3}\right)^-$ идет по следующей схеме:



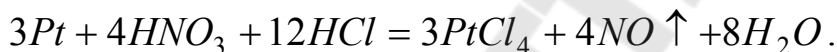
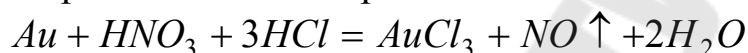
Например,



Концентрированная азотная кислота ($C \geq 70\%$) не реагирует:

- 1) с благородными металлами (кроме Ag и Pd);
- 2) с пассивирующимися металлами, на поверхности которых легко образуется пленка малорастворимых оксидов. Наличием защитной оксидной пленки объясняется пассивность данных металлов по отношению к концентрированным растворам кислот-окислителей на холоду. К числу пассивирующихся металлов относятся Be, Al, Ti, Zn, Hf, V, Mn, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Bi. В горячей концентрированной азотной кислоте пассивирующиеся Me растворяются.

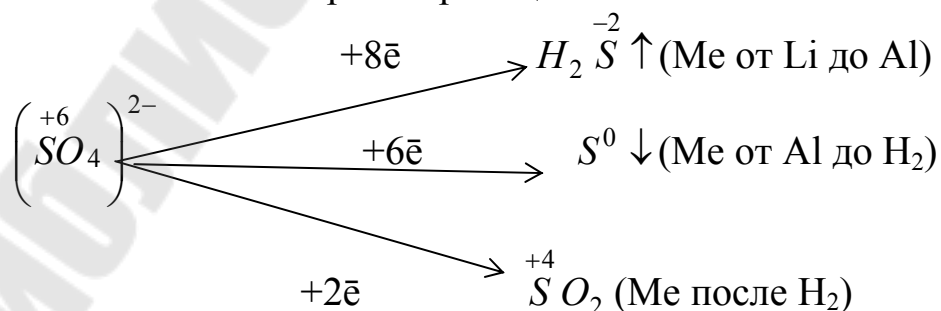
Смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 («царская водка») — более активный окислитель, чем азотная кислота. Название (царская водка) происходит от того, что эта смесь растворяет «царя металлов» золото и другие благородные Me. Так Au и Pt легко растворяются в ней с образованием соответствующих хлоридов:



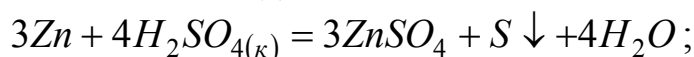
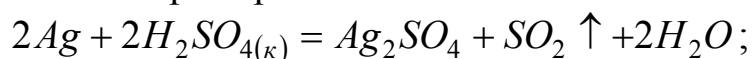
5. Отношение металлов к концентрированной серной кислоте

При действии концентрированной серной кислоты на металлы роль окислителя играет не ион H^+ , как в разбавленной H_2SO_4 , а ион $SO_4^{2-} \left(S^{+6} \right)$ поэтому водород не выделяется, а образуются соединения серы (SO_2 , S или H_2S).

Восстановление $\left(SO_4^{+6} \right)^{2-}$ идет по следующей схеме в зависимости от активности растворяющегося Me:



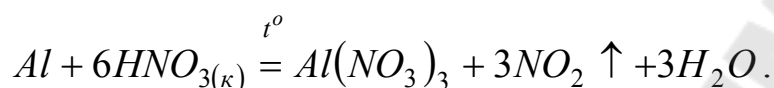
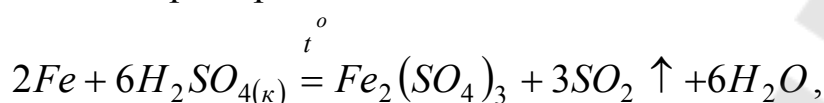
Например:



Не растворяются в концентрированной серной кислоте:

- 1) благородные Me, кроме Ag и Pd;
- 2) если $C_{H_2SO_4} \geq 90\%$, то на холоду не растворяются пассивирующиеся Me; в горячей концентрированной серной кислоте пассивирующиеся Me растворяются.

Например:

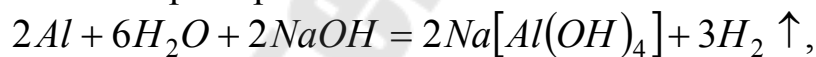


Необходимо отметить, что в реакциях концентрированной серной кислоты с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, в зависимости от условий протекания реакции (концентрация кислоты и температура) может выделиться любое из соединений серы (SO_2 , S, или H_2S). Чем меньше концентрация кислоты, тем более вероятно самое глубокое восстановление S^{+6} металлом (выделение сероводорода H_2S).

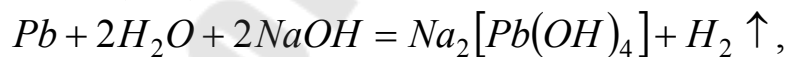
6. Отношение металлов к водным растворам щелочей

С водными растворами щелочей могут реагировать металлы (Be, Al, Zn, Sn, Pb), дающие амфотерные гидроксиды. В результате образуется комплексная соль данного металла и выделяется водород.

Например:



$Na[Al(OH)_4]$ — тетрагидроксоалюминат натрия,



$Na_2[Pb(OH)_4]$ — тетрагидроксоплюмбат натрия.

Экспериментальная часть

Цель работы: изучить отношение некоторых технически важных металлов к воде, водным растворам кислот и щелочей.

Опыт № 1

Отношение металлов к воде

В пять пробирок налейте по 2-3мл H_2O . В первую пробирку поместите кусочек Na, во вторую — кусочек Ca, в третью насыпьте немного порошка Mg, в четвертую — железные опилки, в пятую — медную стружку. Третью, четвертую и пятую пробирки подогрейте. Что наблюдается? Во все пробирки добавьте по 2-3 капли фенолфталеина. Во всех ли пробирках изменилась окраска? Почему? Какие металлы не вступают во взаимодействие с водой? Объясните причину. Составьте уравнения реакций.

Опыт № 2

Действие разбавленных соляной и серной кислот на металлы

В четыре пробирки поместите: в первую — немного порошка магния, во вторую — кусочек цинка, в третью — железные опилки, в четвертую — медную стружку. Прилейте в каждую пробирку по 2-3мл раствора соляной или серной кислоты. Что наблюдается? В третью пробирку добавьте 2-3 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Объясните образование синего осадка. Какие металлы растворяются в разбавленных соляной и серной кислотах? Какой ион выступает здесь в качестве окислителя? Составьте уравнения реакций.

Опыт № 3

Действие разбавленной азотной кислоты на металлы

В три пробирки налейте по 2-3мл раствора азотной кислоты. (Опыт проводите под тягой!) Осторожно добавьте в первую пробирку кусочек медной стружки, во вторую — железные опилки, в третью — порошок магния. Содержимое первой и второй пробирок можно подогреть. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций.

Опыт № 4

Действие концентрированной азотной кислоты на металлы

В три пробирки поместите: в первую — кусочек медной проволоки, во вторую — кусочек цинка, в третью — алюминиевую гранулу. В каждую пробирку добавьте (под тягой!) по 1-2мл концентрированной азотной кислоты. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций. Коэффициенты расставьте с помощью метода электронного баланса. Объясните отношение алюминия к концентрированной азотной кислоте.

Опыт № 5

Действие концентрированной серной кислоты на металлы

В пробирку поместите несколько медных стружек и прилейте 1мл концентрированной серной кислоты. (Осторожно! Опыт прово-

дуть под тягой!) Подогрейте нижнюю часть пробирки. Над отверстием подержите синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой. Что наблюдается? Запишите уравнения реакций взаимодействия:

а) Cu с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})}$,

б) SO_2 с водой.

Как изменяется цвет лакмусовой бумажки?

Опыт № 6

Действие щелочей на металлы

В пробирку поместите кусочек алюминия и прилейте 1-2мл 30%-ного раствора едкого натра. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.

Контрольные вопросы

1. Какие металлы взаимодействуют с водой? Напишите уравнения реакций. Какие металлы не растворяются в воде?

2. Как ведут себя цинк и медь по отношению к разбавленным соляной и серной кислотам? Напишите уравнения реакций.

3. Как действует на металлы концентрированная серная кислота? Какой ион служит в ней окислителем? Составьте уравнения реакций:

а) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})} \rightarrow$,

б) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{k})} \rightarrow$.

Объясните отношение алюминия, хрома и железа к концентрированной серной кислоте на холоду.

4. Каковы продукты взаимодействия металлов с концентрированной азотной кислотой? Какой ион является окислителем? Составьте уравнения реакций:

а) $\text{Hg} + \text{HNO}_{3(\text{k})} \rightarrow$,

б) $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{k})} \rightarrow$.

Какие металлы пассивирует концентрированная азотная кислота?

5. Какие вещества могут образоваться при действии разбавленной азотной кислоты на металлы? Составьте уравнения реакций:

а) $\text{Ag} + \text{HNO}_{3(\text{p})} \rightarrow$,

б) $\text{Pb} + \text{HNO}_{3(\text{p})} \rightarrow$,

в) $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{p})} \rightarrow$.

6. Приведите примеры металлов, взаимодействующих с водными растворами щелочей. Составьте уравнения реакций:

а) $\text{Sn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$,

б) $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

Теоретическая часть

Эквивалентом называется количество вещества (в молях), которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает 1 моль атомов водорода в химических реакциях.

Например, эквиваленты хлора в соляной кислоте HCl , кислорода в воде H_2O и азота в аммиаке NH_3 соответственно равны 1 моль, 0,5 моля и $1/3$ моля, т.к. на 1 моль атомов водорода в этих соединениях приходится 1 моль атомов хлора, $1/2$ моля атомов кислорода и $1/3$ моля атомов азота.

Эквивалентной массой ($m_{\text{Э}}$) называется масса 1 эквивалента, выраженная в г/моль или кг/моль. Так, эквивалентная масса водорода $m_{\text{Э}(\text{H})} = m_{\text{Э}(\text{H}_2)} = 1 \text{ г/моль}$, $m_{\text{Э}(\text{O})} = m_{\text{Э}(\text{O}_2)} = 8 \text{ г/моль}$. Эквивалентные массы элементов определяют, исходя из молярных масс атомов:

$$\begin{aligned} m_{\text{Э хлора в HCl}} &= 35,5 \text{ г/моль}, \\ m_{\text{Э кислорода в H}_2\text{O}} &= 16/2 = 8 \text{ г/моль}, \\ m_{\text{Э азота в NH}_3} &= 14/3 = 4,67 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Между эквивалентной массой элемента ($m_{\text{Э}}$), молярной массой его атомов (M) и валентностью (V) существует зависимость:

$$m_{\text{Э}} = M/V, (1)$$

из которой следует, что элемент, проявляющий в соединениях переменную валентность, имеет несколько значений эквивалентных масс.

Например, эквивалентные массы азота $m_{\text{Э}(\text{N})}$ в NH_3 , NO , NO_2 будут:

в аммиаке $m_{\text{Э}(\text{N})} = 14/3 = 4,67 \text{ (г/моль)},$

в монооксиде азота $m_{\text{Э}(\text{N})} = 14/2 = 7 \text{ (г/моль)},$

в диоксиде азота $m_{\text{Э}(\text{N})} = 14/4 = 3,5 \text{ (г/моль)}.$

Понятие об эквивалентных массах распространяется и на химические соединения: оксиды, основания, кислоты и соли.

Эквивалентная масса оксида равна сумме эквивалентных масс элемента, образовавшего оксид, и кислорода.

Например, эквивалентная масса воды H_2O равна сумме эквивалентных масс водорода и кислорода:

$$m_{\text{Э}(\text{H}_2\text{O})} = m_{\text{Э}(\text{H})} + m_{\text{Э}(\text{O})} = 1 + 8 = 9 \text{ (г/моль)},$$

$$m_{\text{Э}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = m_{\text{Э}(\text{Al})} + m_{\text{Э}(\text{O})} = 27/3 + 8 = 17 \text{ (г/моль)}.$$

Эквивалентную массу оксида можно определить также по формуле:

$$m_{\text{Э}} = \frac{M}{V \cdot k},$$

где M — молярная масса оксида;

V — валентность элемента, образовавшего оксид;

k — число атомов элемента, образовавшего оксид, например:

$$m_{\text{Э}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{102}{3 \cdot 2} = 17 \text{ (г / моль)},$$

$$m_{\text{Э}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{18}{1 \cdot 2} = 9 \text{ (г / моль)}.$$

Эквивалентную массу основания находят делением его молярной массы на валентность металла, или, что то же самое, на кислотность основания, т.е. на число ионов OH^-

$m_{\text{Э основания}} = M \text{ основания} / \text{кислотность основания}$, например, эквивалентная масса гидроксида калия равна его молярной массе:

$$m_{\text{Э}(\text{KOH})} = \frac{M_{\text{KOH}}}{1} = \frac{56}{1} = 56 \text{ (г/моль)}.$$

Эквивалентная масса гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна половине его молярной массы:

$$m_{\text{ЭCa}(\text{OH})_2} = \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ (г / моль)}.$$

Эквивалентную массу кислоты определяют как частное от деления ее молярной массы на основность кислоты:

$m_{\text{Э кислоты}} = M \text{ кислоты} / \text{основность кислоты}$.

Под основностью кислоты понимают количество атомов водорода, замещающихся на металл в результате реакции. Поэтому эквивалентные массы одноосновных кислот (HCl , HBr , HNO_3 , CH_3COOH) равны их молярным массам. Например:

$$m_{\text{Э}(\text{HCl})} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ (г/моль)}$$

Эквивалентные массы двухосновных или трехосновных кислот равны соответственно $1/2$ или $1/3$ их молярных масс.

$$m_{\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ (г/моль)},$$

$$m_{\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 3 = 98 / 3 = 32,7 \text{ (г/моль)}.$$

Эквивалентная масса соли может быть вычислена как частное от деления ее молярной массы на произведение числа атомов металла и его валентности:

$m_{\text{Э соли}} = M \text{ соли} / \text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}$.

Например, эквивалентная масса сульфата алюминия:

$$m_{\text{Э Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = 57 \text{ (г / моль)}.$$

Все расчеты, связанные с определением эквивалентных масс элементов, проводят на основании закона эквивалентов, согласно которому: *элементы соединяются друг с другом и замещают один другого в соединениях в количествах, пропорциональных их эквивалентным массам*.

Математическое выражение закона эквивалентов следующее:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{Э}1}}{m_{\text{Э}2}}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — массы реагирующих веществ, г;
 $m_{\text{Э}1}$ и $m_{\text{Э}2}$ — их эквивалентные массы, г/моль.

Согласно закону эквивалентов элементы взаимодействуют друг с другом равным числом эквивалентных масс (v): $v_1 = v_2$

Рассмотрим некоторые методы экспериментального определения эквивалентных масс.

1. Метод прямого определения.

Эквивалентная масса определяется из данных прямого синтеза водородного или кислородного соединений данного элемента. При этом используются значения эквивалентных масс водорода ($m_{\text{Э}(H)} = 1 \text{ г/моль}$) и кислорода ($m_{\text{Э}(O)} = 8 \text{ г/моль}$).

Пример

При окислении 0,253 г магния получено 0,420 г его оксида. Чему равна эквивалентная масса магния?

Решение

Масса поглощенного кислорода в соответствии с законом сохранения массы равна:

$$m_{\text{O}_2} = m_{\text{MgO}} - m_{\text{Mg}} = 0,420 - 0,253 = 0,167 \text{ (г)}.$$

По закону эквивалентов вычисляем эквивалентную массу магния:

$$\frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{m_{\text{Э}(Mg)}}{m_{\text{Э}(O_2)}};$$
$$m_{\text{Э}(Mg)} = \frac{m_{\text{Mg}} \cdot m_{\text{Э}(O_2)}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{0,253 \cdot 8,00}{0,167} = 12,12 \text{ (г / моль)}.$$

2. Аналитический метод.

Производится точный анализ соединения данного элемента с любым другим, эквивалентная масса которого известна, и по составу соединения вычисляется его эквивалентная масса.

Пример

Анализом хлорида серебра установлено, что он содержит 75,26% серебра. Определить эквивалентную массу хлора, если известно, что эквивалентная масса серебра равна 107,87 г/моль.

Решение

Рассчитываем процентное содержание хлора:

$$\%Cl = (100 - 75,26) = 24,74\%.$$

Затем по закону эквивалентов находим эквивалентную массу Cl.

$$\frac{\%Ag}{\%Cl} = \frac{m_{\text{Э}}(Ag)}{m_{\text{Э}}(Cl)};$$

$$m_{\text{Э}}(Cl) = \frac{\%Cl \cdot m_{\text{Э}}(Ag)}{\%Ag} = \frac{24,74 \cdot 107,87}{75,25} = 35,5 \text{ (г / моль)}.$$

3. Электрохимический метод.

Определяется масса вещества, осаждающегося на электроде при электролизе соли. Эквивалентную массу рассчитывают по следствию из закона Фарадея: при прохождении через раствор электролита 96500 кулонов электричества на электродах выделяется 1 эквивалентная масса вещества.

Пример

При пропускании электрического тока силой 2А в течение 2412с через раствор нитрата серебра на катоде выделилось 5,4 г серебра. Чему равна эквивалентная масса серебра?

Решение

Известно, что при прохождении $(2\text{А} \cdot 2412\text{с}) = 4824$ Кл электричества выделяется 5,4 г серебра, поэтому:

$$4824 \text{ Кл} \text{ — } 5,4 \text{ г}$$

$$96500 \text{ Кл} \text{ — } x \text{ г}$$

$$X = \frac{96500 \cdot 5,4}{4824} = 108\text{г},$$

т.е. эквивалентная масса серебра равна 108 г/моль.

4. Метод вытеснения водорода.

Этот метод используют для определения эквивалентных масс металлов, которые способны вытеснить водород из разбавленных ки-

слот и щелочей. Эквивалентная масса определяется из отношения массы данного элемента к массе или, чаще всего, к объему вытесненного водорода. При этом целесообразно пользоваться значением эквивалентного объема водорода.

Эквивалентным объемом ($V_{\text{Э}}$) называется объем, занимаемый при данных условиях одной эквивалентной массой газообразного вещества.

Поскольку моль любого газа при нормальных условиях (н.у.) занимает объем 22,4 л (следствие из закона Авогадро), эквивалентный объем водорода можно найти из пропорции:

2г H_2 (1 моль) — 22,4 л

1г H_2 (1 экв.масса) — x л

$$X = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л,}$$

т.е. эквивалентный объем водорода при н.у. равен 11,2 л/моль или 11200мл/моль.

Аналогично находят эквивалентный объем кислорода:

32 г O_2 (1 моль) — 22,4 л

8г O_2 (1 экв.масса) — x л

$$X = \frac{8 \cdot 22,4}{32} = 5,6 \text{ л,}$$

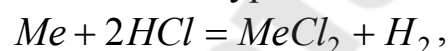
т.е. эквивалентный объем кислорода при н.у. равен 5,6 л/моль или 5600 мл/моль.

Пример

При взаимодействии 0,0936 г двухвалентного металла с соляной кислотой выделилось 37,3 мл водорода, измеренного при н.у. Чему равна эквивалентная масса металла? Что это за металл?

Решение

Для реакции взаимодействия металла с разбавленной соляной кислотой по уравнению:



математическое выражение закона эквивалентов запишется:

$$\frac{m_{Me}}{m_{H_2}} = \frac{m_{\text{Э}}(Me)}{m_{\text{Э}}(H_2)}, \text{ или } \frac{m_{Me}}{m_{\text{Э}}(Me)} = \frac{m_{H_2}}{m_{\text{Э}}(H_2)}.$$

Так как количество водорода удобнее измерять в объемных единицах, а объем газа при постоянных температуре и давлении прямо пропорционален его массе, отношение $m_{H_2} / m_{\text{Э}}(H_2)$ можно заменить

равным ему отношением $V_{O(H_2)}/V_{Э(H_2)}$ В результате получим выра-

жение:
$$\frac{m_{Me}}{m_{Э(Me)}} = \frac{V_{O(H_2)}}{V_{Э(H_2)}}, \quad (3)$$

где: $V_{O(H_2)}$ — объем вытесненного водорода, а

$V_{Э(H_2)}$ — эквивалентный объем водорода, измеренные при нормальных условиях, т.е. при $t = 0^\circ\text{C}$ ($T = 273 \text{ K}$) и $P = 760 \text{ мм рт.ст.}$ (1атм. или 101325 Па). Откуда:

$$m_{Э(Me)} = \frac{m_{Me} \cdot 11200}{V_{O(H_2)}} = \frac{0,0936 \cdot 11200}{37,3} = 28 \text{ (г / моль)}.$$

Из уравнения $m_{Э} = M/V$ находим молярную массу атомов металла (M):

$$M = m_{Э(Me)} \cdot V = 28 \cdot 2 = 56 \text{ (г/моль)}.$$

По таблице Д.И.Менделеева определяем, что этот металл — Fe.

Экспериментальная часть

Цель работы: пользуясь методом вытеснения водорода, определить эквивалентную массу металла, рассчитать молярную массу его атомов и установить, какой это металл.

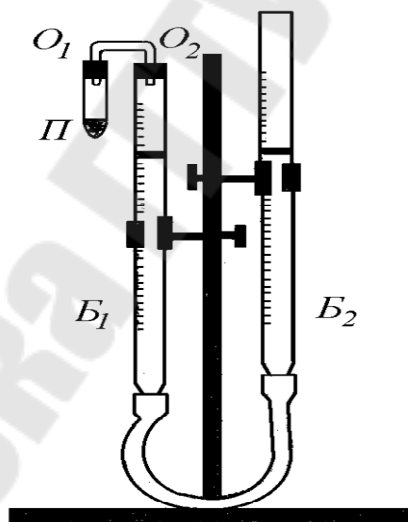


Рис. 1. Прибор для определения эквивалентной массы металла

Прибор для определения эквивалентной массы металла (рис.1) состоит из двух сообщающихся бюреток B_1 и B_2 , наполовину заполненных водой. К одной из бюреток присоединена пробирка П. Прежде, чем приступить к эксперименту, убедитесь в герметичности прибора. Для этого, проверив, плотно ли закрыты отверстия O_1 и O_2 , поднимите или опустите бюретку B_2 на 10-20 см и, закрепив ее в таком положении, наблюдайте в течение 2-3 минут за уровнем воды в бюретке B_1 .

Вначале уровень воды в бюретке несколько понизится (или повысится), а затем, если прибор герметичен, останется без изменения.

Проведение эксперимента

В пробирку II налейте с помощью стаканчика 5-6 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Получите у преподавателя навеску металла, взвешенную на аналитических весах и помещенную в пакетик из папиросной бумаги. Запишите массу металла в таблицу 1. Пакетик оторвите с одной стороны, смочите его водой, приложите к внутренней части пробирки и продвиньте при помощи стеклянной палочки как можно ближе к поверхности кислоты (расстояние от нижней части пакетика до поверхности кислоты ~ 1 см).

Пробирку установите на место и вновь проверьте герметичность прибора. Закрепите бюретки таким образом, чтобы уровень воды в них был точно на одной линии. Отметьте и запишите в таблицу положение воды (по нижней части мениска) в бюретке Б₁. Немного приподняв нижнюю часть пробирки, приведите в соприкосновение металл с кислотой. Наблюдайте выделение водорода и вытеснение воды из бюретки Б₁ в бюретку Б₂. Когда весь металл прореагирует, дайте пробирке остыть (3-5 мин.) и вновь приведите воду в бюретках Б₁ и Б₂ к одному уровню, т.е. создайте в бюретке Б₁ давление, равное атмосферному. Точно отметьте и запишите в таблицу положение мениска воды в бюретке Б₁ после опыта. Разность уровней воды в бюретке Б₁ до и после реакции металла с соляной кислотой равна объему выделившегося водорода. Занесите в таблицу показания барометра и термометра. Приведите с помощью уравнения Клапейрона объем вытесненного водорода к нормальным условиям.

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} \quad (4).$$

При этом необходимо учесть, что водород, собранный над водой, содержит водяной пар и что общее давление газа, равное атмосферному, складывается из парциальных давлений водорода и водяного пара, т.е.:

$$P_{атм} = P_{H_2} + P_{H_2O}, \text{ откуда:}$$

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P_{H_2} — парциальное давление водорода, собранного над водой, мм рт.ст.;

$P_{атм}$ — атмосферное давление, мм рт.ст.;

P_{H_2O} — давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм рт.ст. (см. таблицу 1 приложения).

Объем водорода, приведенный к нормальным условиям, будет равен:

$$V_{O(H_2)} = \frac{V(P_{атм} - P_{H_2O})T_0}{TP_0}, \quad (5)$$

или после подстановки в уравнение известных постоянных величин:

$$V_{O(H_2)} = \frac{V(P_{атм} - P_{H_2O}) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760}, \quad (6)$$

где V — объем выделившегося водорода при условиях опыта, мл;
 t — температура опыта, °С.

Эквивалентную массу металла определите по формуле:

$$\frac{m_{Me}}{m_{Э(Me)}} = \frac{V_{O(H_2)}}{V_{Э(H_2)}};$$

$$m_{Э(Me)} = \frac{m_{Me} \cdot 11200}{V_{O(H_2)}}.$$

Зная валентность металла (сообщается преподавателем), найдите приближенное значение молярной массы атомов металла (M) и определите, что это за металл. Затем, воспользовавшись уравнением (1), рассчитайте теоретическое значение эквивалентной массы металла.

Вычислите абсолютную (Δ) и относительную (δ) ошибки опыта.

$$\Delta = \pm (m_{Этеор} - m_{Ээкс}),$$

$$\delta = \pm \frac{(m_{Этеор} - m_{Ээкс})}{m_{Этеор}} \cdot 100\%.$$

Результаты измерений занесите в таблицу 1.

Таблица 1.

Навеска металла, г		
Температура, °С		
Атмосферное давление, мм рт.ст.		
Давление насыщ. водяного пара при t° опыта, мм рт.ст		
Парциальное давление водорода, мм рт.ст.		
Положение мениска воды в бюретке Б ₁ , мл	До реакции	
	После реакции	
Объем вытесненного водорода при условиях опыта, мл		
Объем водорода, приведен к нормальным условиям, мл		
Эквивалентная масса металла (эксперим. значение), г/моль		
Валентность металла		
Название металла		
Эквивалентная масса металла (теоретич. значение), г/моль		
Ошибка опыта	Абсолютная, г/моль	
	Относительная, %	

Контрольные вопросы

1. Что называется химическим эквивалентом элемента?
2. Что такое эквивалентная масса?
3. Чему равны эквивалентные массы элемента, оксида, основания, кислоты, соли? Рассчитать эквивалентные массы: Al , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
4. Чему равен эквивалентный объем водорода, кислорода, хлора при нормальных условиях?
5. Как привести объем газа к нормальным условиям?
6. Сформулируйте закон эквивалентов.
7. Запишите математическое выражение закона эквивалентов и преобразуйте его для случая взаимодействия металла с кислотой.

Лабораторная работа № 4

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

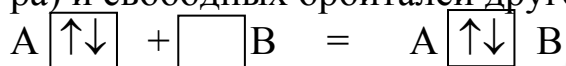
Теоретическая часть

Как известно, ковалентная химическая связь между атомами образуется за счет неспаренных электронов с антипараллельными спинами каждого атома, которые связываются в пару электронов, являющуюся общей для обоих атомов:



Механизм возникновения связи путем обобществления неспаренных электронов двух атомов получил название обменного механизма.

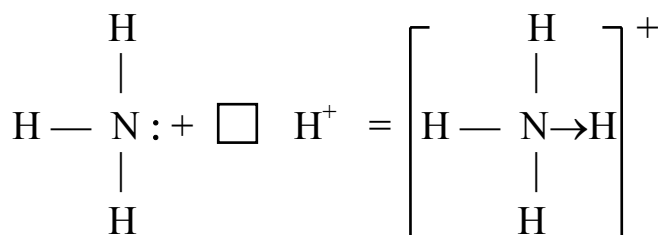
Однако возможен и другой механизм образования ковалентной связи – донорно-акцепторный. В этом случае химическая связь возникает за счет неподеленных электронных пар одного из атомов (донора) и свободных орбиталей другого (акцептора):



Рассмотрим образование химической связи по донорно-акцепторному механизму при взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода. Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне два спаренных и три неспаренных электрона:

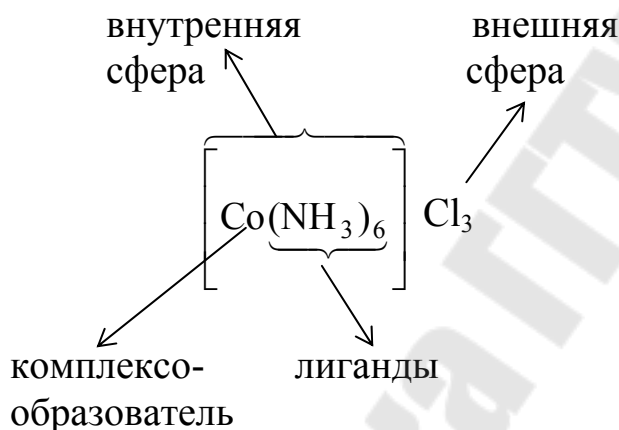


В молекуле аммиака неспаренные 2p-электроны атома азота образуют три электронные пары с электронами атомов водорода. У атома азота остается неподеленная пара электронов $2s^2$, т.е. два электрона с антипараллельными спинами на одной атомной орбитали. Атомная орбиталь иона водорода не содержит электронов (вакантная орбиталь). При сближении молекулы аммиака и иона водорода происходит взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота и вакантной орбитали иона водорода. Неподеленная пара электронов становится общей для атомов азота и водорода, возникает химическая связь по донорно-акцепторному механизму. Атом азота молекулы аммиака является донором, а ион водорода — акцептором. Обозначив неподеленную пару электронов двумя точками, вакантную орбиталь квадратом, а связи черточками, можно представить образование иона аммония следующей схемой:



Важно отметить, что связи Н — N, образованные по различным механизмам, никаких различий в свойствах (например, в энергии связи, дипольных моментах связи и т.д.) не имеют, т.е. независимо от механизма образования возникающие ковалентные связи равноценны.

Соединения, в которых действует одна или несколько донорно-акцепторных связей, называются **комплексными**. В комплексных соединениях различают внутреннюю и внешнюю сферы. Внутренняя сфера заключается в квадратные скобки и состоит из комплексообразователя и лигандов. **Комплексообразователь** — центральный атом или ион, являющийся акцептором электронов. **Лиганды** — это ионы или молекулы, связанные с комплексообразователем донорно-акцепторной связью, и являющиеся донорами электронов.



Комплексообразователями могут быть:

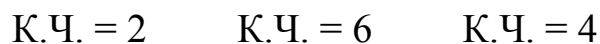
- 1) ионы металлов (d-элементы, имеющие большое число свободных орбиталей): Pb^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{4+} , Cr^{3+} , Ag^+ и т.д.;
- 2) неметаллы в положительной степени окисления:
 $^{+3} \text{B}$, $^{+4} \text{Si}$, $^{+5} \text{P}$ и др.;
- 3) нейтральные атомы d - металлов: Cr, Fe, Mn, Mo и др.

В качестве лигандов могут быть:

- 1) отрицательные ионы Cl^- , I^- , Br^- , CN^- , OH^- , SCN^- , SO_4^{2-} , NO_2^- и др.;
- 2) полярные молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO , PH_3 и др.

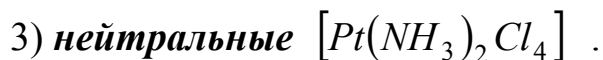
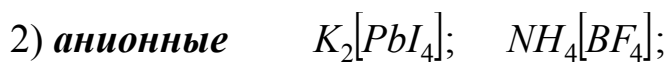
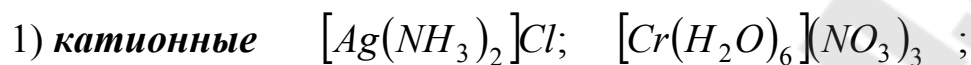
Количество лигандов, присоединенных к комплексообразователю, называется **координационным числом** (К.Ч.) Это число может

принимать значения от 1 до 12, но чаще **2,4 и 6**, что соответствует наиболее устойчивым геометрически симметричным конфигурациям комплексов.



Значение координационного числа зависит от природы комплексообразователя и лигандов, а также от их размеров.

Комплексные соединения классифицируются по характеру электрического заряда комплексного иона:



Электрический заряд комплексного иона (W) равен сумме зарядов комплексообразователя и лигандов (заряды лигандов-нейтральных молекул равны нулю):

$$W = Z_K + \sum Z_L ,$$

где Z_K — заряд комплексообразователя;

Z_L — заряд лиганда.

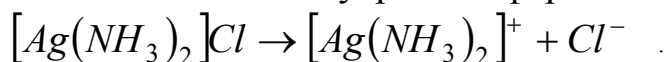
Например, в комплексном ионе $[Fe(CN)_6]^{3-}$ заряд комплексообразователя Fe^{3+} — плюс три, а заряд лиганда CN^- — минус единица. Тогда заряд комплексного иона равен:

$$W = (+3) + 6(-1) = -3, \text{ т.е. } [Fe(CN)_6]^{3-} .$$

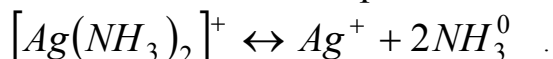
Комплексные соединения, содержащие во внешней сфере ионы того или иного знака, являются сильными электролитами и их растворы подчиняются тем же законам, что и растворы неорганических соединений. Они могут быть основаниями, кислотами и солями:

$H_2[PtCl_6]$ —кислота, $K_3[Fe(CN)_6]$ —соль, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ — основание.

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют на ионы внешней и внутренней сферы. Например:



Комплексные ионы, хотя и незначительно, могут диссоциировать на комплексообразователь и лиганды:



Процесс диссоциации подчиняется закону действующих масс и может быть охарактеризован константой диссоциации:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3^0]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}$$

Эта константа фактически характеризует прочность комплексного иона и называется константой нестойкости ($K_{\text{нест.}}$). Чем больше $K_{\text{нест.}}$, тем меньше прочность комплексного иона. Так, из двух комплексных ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ag(NH_3)_2]^+$, имеющих константы

нестойкости $K_{\text{нест.}} = 2,1 \cdot 10^{-13}$ и $K_{\text{нест.}} = 7,2 \cdot 10^{-8}$ соответственно, аммиачный комплекс меди более прочен.

Экспериментальная часть

Цель работы: знакомство с классом комплексных соединений, их поведением в водных растворах и некоторыми характерными реакциями.

Опыт № 1

Соединения с комплексным катионом

А). Получение комплексного соединения меди с аммиаком.

Поместите в пробирку 5-6 капель сульфата меди $CuSO_4$ и осторожно добавляйте по каплям раствор аммиака NH_4OH до выпадения голубого осадка $Cu(OH)_2$. К осадку прибавьте еще несколько капель раствора аммиака до полного его растворения вследствие образования комплексных катионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Б). Получение комплексного соединения серебра с аммиаком.

Поместите в пробирку 3-4 капли раствора хлорида натрия $NaCl$ и добавляйте по каплям раствор нитрата серебра $AgNO_3$ до выпадения

осадка AgCl . Затем прибавьте к осадку несколько капель раствора аммиака до его полного растворения вследствие образования комплексных катионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

К опытам А) и Б) напишите уравнения реакций:

- 1) взаимодействия сульфата меди и раствора аммиака (2 уравнения),
- 2) взаимодействия хлорида натрия и нитрата серебра,
- 3) взаимодействия хлорида серебра и раствора аммиака,
- 4) электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Выразите константы нестойкости комплексных ионов.

Опыт № 2

Соединения с комплексным анионом

Поместите в пробирку 3-4 капли раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и прибавьте по каплям раствор йодида калия KI до выпадения осадка BiI_3 . К осадку прибавьте несколько капель раствора йодида калия до его полного растворения. Составьте уравнения реакций (два уравнения), зная, что состав образующегося комплексного соединения $\text{KI} \cdot \text{BiI}_3$.

Опыт № 3

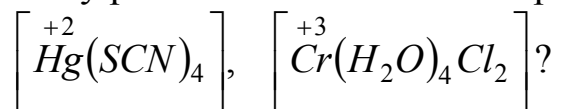
Прочность комплексных ионов

Возьмите две пробирки и налейте в одну 3-4 капли раствора хлорида железа FeCl_3 , в другую — столько же раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Добавьте в каждую пробирку по 3-4 капли раствора роданида калия KSCN . Наблюдайте окрашивание раствора в красный цвет в первой пробирке, обусловленное образованием роданида железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Напишите уравнение реакции, протекающей в первой пробирке. Объясните отсутствие окрашивания во второй пробирке, сделав вывод о прочности комплексного иона.

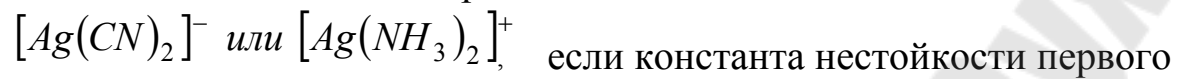
Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Как классифицируются комплексные соединения?
3. Что называется комплексообразователем? Лигандами?
4. Что называется координационным числом? Какие значения оно имеет? Чему равно К.Ч. в соединениях:
 $\text{K}[\text{Pb}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$; $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$?

5. Чему равна величина и знак заряда комплексных ионов:



6. Какой комплексный ион прочнее



иона $1 \cdot 10^{-21}$, а второго $7,2 \cdot 10^{-8}$?

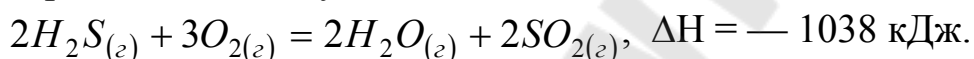
Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ СОЛИ

Теоретическая часть

Химические процессы протекают обычно с выделением или поглощением энергии, формы проявления которой могут быть различны (теплота, электричество, свет и т.д.). Наиболее часто в химии приходится встречаться с процессами, сопровождающимися тепловыми явлениями. Изучением этих процессов занимается термохимия.

Чтобы отразить энергетические изменения, происходящие при химических реакциях, агрегатных и полиморфных превращениях веществ, процессах образования и разбавления растворов, пользуются термохимическими уравнениями, которые записывают как обычные уравнения, но с указанием величины и знака теплового эффекта реакции. Например, термохимическое уравнение реакции горения сероводорода имеет следующий вид:



Выделяющаяся энергия в количестве 1038 кДж является тепловым эффектом реакции (ТЭР).

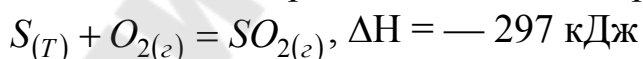
ТЭР называют количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в результате химической реакции. Обычно измеряют ТЭР при постоянном давлении, т.е. изменение энтальпии (теплосодержания) ΔH . Тепловой эффект считается положительным, если теплота в реакции поглощается (эндотермическая реакция), т.к. это ведет к увеличению энтальпии (теплосодержания) системы ($+\Delta H$). В экзотермических реакциях ТЭР отрицателен, т.к. происходит уменьшение энтальпии системы ($-\Delta H$).

Например, реакция разложения карбоната кальция



сопровождается поглощением тепла, т.е. является эндотермической.

Реакция образования оксида серы(IV) из серы и кислорода



экзотермическая, т.е. сопровождается выделением тепла.

Единицы измерения теплового эффекта реакции

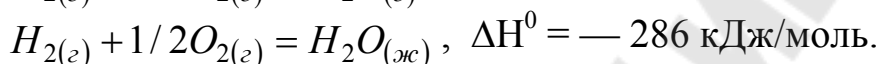
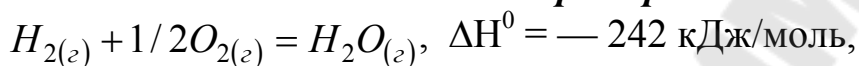
В термохимии тепловые эффекты обычно выражают в Джоулях (Дж, кДж) или в калориях (кал., ккал.), где 1 кал = 4,184 Дж.

Так как величина ТЭР зависит от давления и температуры, тепловые эффекты химических реакций относят к определенным стандартным условиям: давлению P , равному 1 атм (101325 Па) и температуре 25°C (298 К).

Тепловой эффект, соответствующий образованию 1 моля сложного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при стандартных условиях, называется **стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества** ($\Delta H_{\text{обр}}^0$). Единицей измерения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ является кДж/моль.

Стандартные энтальпии (теплоты) образования простых веществ (O_2 , H_2 , N_2 , C и т.д.) условно принимаются равными нулю. Стандартные энтальпии (теплоты) образования химических соединений приведены в справочной литературе.

Примеры



Из этих термохимических уравнений следует, что при образовании 1 моля воды в парообразном состоянии выделяется 242 кДж тепла, а при образовании 1 моля воды в жидком состоянии выделяется 286 кДж тепла, т.е. стандартная энтальпия образования зависит от агрегатного состояния вещества. Поэтому в термохимических уравнениях у формулы каждого вещества указывается его физическое состояние:

газообразное — (г); *жидкое* — (ж); *твердое* — (т); *кристаллическое* — (к); *раствор* — (р-р). Иногда требуется указать аллотропную модификацию например, $\text{C}_{(\text{графит})}$, $\text{C}_{(\text{алмаз})}$.

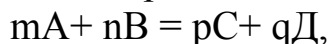
Все термохимические расчеты основаны на применении основного закона термохимии — закона Гесса (1836 г.) :

Тепловой эффект химической реакции не зависит от способа ее проведения, а зависит лишь от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Из закона Гесса вытекают **два следствия**:

1) энтальпии образования химических соединений и энтальпии их разложения равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку (закон Лавуазье-Лапласа, 1783 г.). Например, если при образовании оксида серы (IV) из серы и кислорода выделяется 297 кДж/моль, то при разложении моля SO_2 на серу и кислород поглотится такое же количество теплоты:

2) тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты т.е. для реакции:



ΔH (ТЭР) можно рассчитать по формуле:

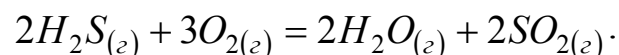
$$\Delta H = (p\Delta H_C^0 + q\Delta H_D^0) - (m\Delta H_A^0 + n\Delta H_B^0),$$

где ΔH^0 — стандартные энтальпии образования веществ А, В, С, Д,

m, n, p, q — стехиометрические коэффициенты.

Задача

Определить тепловой эффект реакции горения сероводорода:



Решение

Для нахождения теплового эффекта данной реакции необходимо знать стандартные энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ. Их значения берутся из справочника:

$$\Delta H_{H_2S_{(g)}}^0 = -20 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{H_2O_{(g)}}^0 = -242 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{O_2}^0 = 0 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_{SO_{2(g)}}^0 = -297 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект реакции равен:

$$\text{ТЭР}(\Delta H) = (2\Delta H_{H_2O_{(g)}}^0 + 2\Delta H_{SO_{2(g)}}^0) - (2\Delta H_{H_2S_{(g)}}^0 + 3\Delta H_{O_2}^0) =$$

$$= 2(-242) + 2(-297) - 2(-20) = -1038 \text{ кДж},$$

т.е. реакция горения сероводорода является экзотермической.

Растворение — это сложный физико-химический процесс. При растворении твердого вещества происходит разрушение кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) растворенного вещества по всему объему раствора, что связано с определенной затратой энергии.

Поэтому физическая стадия растворения, если она только не сопровождается какими-либо другими явлениями, вызывает повышение энтальпии, т.е. является **эндотермическим процессом** ($+\Delta H_1$).

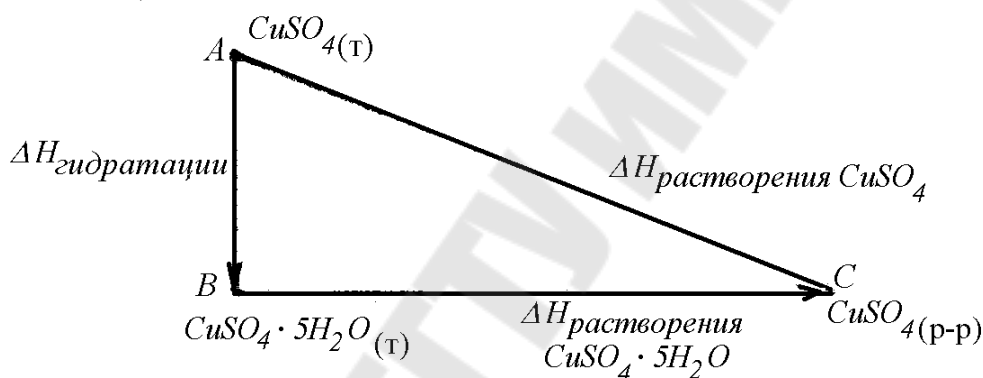
Одновременно протекает химическая стадия растворения, которая вызывает **экзотермический эффект** ($-\Delta H_2$), обусловленный взаимодействием частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Это явление получило название **сольватации** (или гидратации, если растворителем является вода).

Теплотой гидратации называется количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля кристаллогидрата, (например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, пентагидрата сульфата меди).

Количество тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой при растворении 1 моля вещества в определенном количестве растворителя, называется **теплотой растворения**.

Общий тепловой эффект процесса растворения представляет собой алгебраическую сумму эффектов обоих процессов — собственно растворения и гидратации. Он зависит от соотношения $(+\Delta H_1)$ и $(-\Delta H_2)$ и может быть как положительным, так и отрицательным.

Теплоту гидратации соли можно вычислить, основываясь на законе Гесса, если произвести измерения теплот растворения безводной соли (например, сульфата меди CuSO_4) и ее кристаллогидрата ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).



Для расчета теплоты гидратации можно использовать вспомогательную схему:

Изобразим переход $\text{CuSO}_{4(\text{т})}$ в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$, затем $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ в $\text{CuSO}_{4(\text{р-р})}$ в виде ломаной линии ABC, а непосредственный переход $\text{CuSO}_{4(\text{т})}$ в раствор — в виде прямой линии AC. Начальные и конечные состояния в обоих случаях одинаковы. Путь по линии ABC и по линии AC приводят к одному и тому же результату — к раствору CuSO_4 , т.е. тепловые эффекты первого и второго пути в соответствии с законом Гесса должны быть равны:

$$\Delta H_{\text{раств}} \text{CuSO}_4 = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{раств}} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O},$$

откуда искомая теплота гидратации будет:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раств}} \text{CuSO}_4 - \Delta H_{\text{раств}} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \quad (1)$$

Для определения теплоты растворения вещества нужно установить количество теплоты, поглощенной или выделенной при растворении определенной его навески, а затем пересчитать на один моль.

Экспериментальная часть

Цель работы: измерить теплоты растворения безводного сульфата меди CuSO_4 и его кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и рассчитать по ним теплоту гидратации соли.

Для термохимических измерений пользуются упрощенным калориметром, схема которого представлена на рис.1. Прибор состоит из наружного стакана (1) и двух сосудов (2 и 3), между которыми находится воздушная прослойка, обеспечивающая теплоизоляцию внутреннего сосуда (2), в котором проходит растворение. Внутренний сосуд калориметра (2) закрывается пробкой (4) с двумя отверстиями: в первое из них вставлен термометр (5), во второе — проволочная мешалка (6).

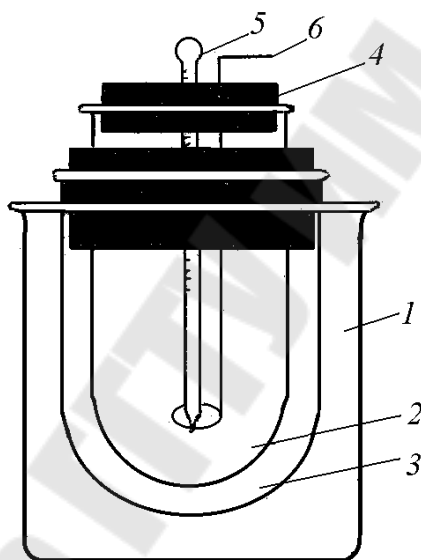


Рис. 1

Определение теплоты растворения безводного сульфата меди CuSO_4

Во внутренний сосуд калориметра налейте 50 мл дистиллированной воды комнатной температуры, отмеренной цилиндром. Опустите в воду, не касаясь дна сосуда, термометр. На техно-химических весах взвесьте на листке пергаментной бумаги 2 г безводного сульфата меди CuSO_4 с точностью до 0,01 г (соль хранится в эксикаторе). Измерьте температуру воды в калориметре с точностью до 0,1⁰С — начальную температуру опыта (t_1). Открыв пробку (4) быстро и аккуратно высыпьте отвешенную соль и вновь закройте отверстие пробкой. Зафиксируйте показание термометра. Осторожно перемешивая раствор мешалкой, следите за изменением температуры в сосуде в те-

чение 5 минут. Записывайте показания термометра первые 3 минуты с интервалами 0,5 минуты, а далее—через 1 минуту. Результаты измерений запишите в таблицу 1

Таблица 1

Форма записи результатов опыта

Время от начала опыта, мин	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Температура, °С	t_1								

Определите по таблице 1 максимальную температуру раствора (t_2) и вычислите разность температур: $\Delta t = t_1 - t_2$.

Зная общую массу раствора, равную сумме масс соли ($m_{\text{соли}}$) и воды ($m_{\text{H}_2\text{O}}$), и приняв его удельную теплоемкость равной теплоемкости воды, т.е. 4,184 Дж/г·град (1 кал/г·град), а плотность равной единице, определите количество теплоты, выделяющейся при растворении безводного сульфата меди в пересчете на 1 моль безводной соли:

$$\Delta H = \frac{(m_{\text{соли}} + m_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \Delta t \cdot M \cdot 4,184}{m_{\text{соли}} \cdot 1000} \text{ (кДж/моль) } , (2)$$

где $m_{\text{соли}}$ — навеска соли, г;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса воды, г;

Δt — разность температур в калориметре до и после растворения соли, °С;

M — молярная масса взятой для анализа соли, г/моль.

Опыт № 2

Определение теплоты растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Прежде, чем приступить к опыту, рассчитайте, какие массы кристаллогидрата и воды необходимо взять, чтобы процентная концентрация раствора была такой же, что и в опыте № 1.

Например, если в опыте № 1 было взято 2 г безводного сульфата меди, определите, в какой массе кристаллогидрата будет содержаться 2 г безводной соли, пользуясь соотношениями молярных масс солей:

$$1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 250 \text{ г}$$

$$1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 = 160 \text{ г}$$

$$250 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ — } 160 \text{ г } \text{CuSO}_4$$

$$x \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ — } 2 \text{ г } \text{CuSO}_4$$

$$X = \frac{250 \cdot 2}{160} \cong 3 \text{ г}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 52 - 3 = 49 \text{ г.}$$

Налейте рассчитанный объем воды во внутренний сосуд калориметра (2). Кристаллогидрат тщательно разотрите в ступке в порошок и взвесьте на техно-химических весах с точностью до 0,01 г. Измерьте t_1 (см. опыт № 1) и внесите навеску кристаллогидрата во внутренний сосуд калориметра. Перемешивая раствор мешалкой, следите за изменением температуры аналогично тому, как это делалось в опыте №1. Результаты наблюдений занесите в таблицу 2.

Таблица 2

Форма записи результатов опыта

Время от начала опыта, мин	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Температура, °С	t_1								

Найдите по таблице минимальную температуру раствора (t_2) и вычислите разность температур: $\Delta t = t_1 - t_2$. Рассчитайте теплоту растворения кристаллогидрата по формуле (2).

На основании результатов опытов 1 и 2 найдите теплоту гидратации по формуле (1).

Контрольные вопросы

1. Что такое тепловой эффект реакции? В каких единицах он измеряется?
2. Как формулируются закон Гесса и его следствия?
3. Как можно рассчитать тепловой эффект химической реакции, если известны теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции?
4. Каковы основные процессы, происходящие при растворении твердого вещества в воде?
5. Что называется теплотой растворения?
6. Что такое теплота гидратации? Как она может быть рассчитана?

Лабораторная работа № 6

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Теоретическая часть

1. Скорость химических реакций

Раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций, называется химической кинетикой. В химической кинетике все реакции классифицируют по следующим признакам:

а) по типу механизма:

необратимые, обратимые, последовательные (консекутивные), параллельные;

б) по условиям проведения:

изотермические (при постоянной температуре), неизотермические (программно-регулируемые), адиабатические (тепло не отдается и не поглощается), неадиабатические, изохорные (при постоянном объеме), изобарные (при постоянном давлении);

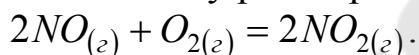
в) в зависимости от применения катализатора:

каталитические, некаталитические;

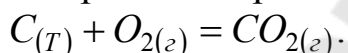
г) по фазовому состоянию реагентов системы:

гомогенные, гетерогенные.

Гомогенные реакции протекают во всем объеме, например, реакции между растворенными веществами или газами:



Гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела фаз:



Фазой называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком. Системы, состоящие только из одной фазы, называются **гомогенными**, а содержащие две и более фаз — **гетерогенными**.

Скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции вещества в единицу времени. В химической кинетике концентрацию обычно выражают в моль/л, время в минутах (реже в сек.).

Различают **среднюю и истинную** скорость реакции. Если в момент времени τ_1 концентрация реагирующего вещества была c_1 , а в последующий момент времени τ_2 оказалась равной c_2 , то отношение:

$$V_{CP} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \right],$$

выражает **среднюю** скорость реакции за время Δt . Скорость — величина положительная, поэтому перед дробью, выражающей уменьшение концентрации, ставят знак “минус”.

Истинная скорость реакции в данный момент времени определяется как первая производная от концентрации по времени:

$$V = \pm dc / d\tau.$$

Скорость гетерогенной реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз:

$$V = \pm \Delta c / S \cdot \Delta \tau,$$

где S — площадь поверхности раздела фаз, м^2 .

Основными факторами, определяющими скорость химических реакций, являются:

- а) природа реагирующих веществ;
- б) концентрация;
- в) температура;
- г) давление (для реакций с участием газов);
- д) присутствие катализатора и др.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики — **законом действующих масс**.

Скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Так, в реакции $mA + nB \rightarrow pC$, уравнение для определения скорости реакции примет вид:

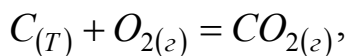
$$V = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n,$$

где k — коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости реакции** (численно равен скорости реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ 1 моль/л); “ k ” называют еще удельной скоростью. Например, для реакции:



$$V = k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}, \text{ моль/л} \cdot \text{мин.}$$

Применяя закон действующих масс к гетерогенным химическим реакциям, необходимо иметь в виду, что концентрации веществ, находящихся в жидкой и твердой фазах, как правило, постоянны и включаются в константу скорости. Например, для реакции:



$$V = k \cdot c_{O_2} \cdot S \cdot D,$$

где D — коэффициент диффузии (учитывает скорость подвода кислорода в зону реакции);

S — площадь поверхности раздела фаз.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется **приближенным правилом Вант-Гоффа, в соответствии с которым при повышении температуры на каждые $10^{\circ}C$ скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза.** Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{10^{t_2 - t_1}},$$

где V_{t_2} и V_{t_1} — скорости реакции соответственно при конечной t_2 и начальной t_1 температурах;

γ — температурный коэффициент реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10° :

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t},$$

где k_t и k_{t+10} — константы скорости реакции соответственно при температуре t и $t+10^{\circ}$.

В химической практике удобнее пользоваться продолжительностью (временем) реакции (τ):

$$\frac{1}{\tau_{t_2}} = \frac{1}{\tau_{t_1}} \cdot \gamma^{10^{t_2 - t_1}}.$$

Константа скорости реакции определяется по уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{S_a}{R}},$$

где A — предэкспоненциальный множитель (постоянная величина, учитывающая число соударений молекул);

R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/моль · К);

T — абсолютная температура, К;

e — основание натурального логарифма ($e = 2,7$);

E_a — энергия активации, кДж/моль.

E_a равна той минимальной энергии, которую необходимо сообщить молекулам реагирующих веществ, чтобы они при столкновении могли вступить в химическое взаимодействие, которое возможно лишь в том случае, если будут преодолены силы отталкивания электронных оболочек молекул. Если $E_a < 40$ кДж/моль, то реакции относятся к категории быстрых, протекающих практически мгновенно (например, ионные реакции). Если $E_a > 120$ кДж/моль, то реакции называются медленными, заметить их протекание чрезвычайно затруднительно. При $E_a = 40—120$ кДж/моль скорость реакций измерима.

S_a —энтропия активации — учитывает вероятность благоприятной ориентации соударяющихся молекул, т.е. вероятность их столкновения активными участками.

Одним из наиболее распространенных в химической практике способов изменения скорости химических реакций является катализ.

Катализом называется явление изменения скорости реакции в присутствии катализатора.

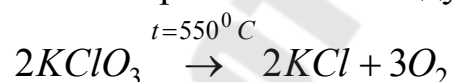
Катализаторы — это вещества, которые изменяют скорость химического процесса, оставаясь к концу реакции неизменными по химическому составу и количеству. Катализаторы, увеличивающие скорость реакции, называются положительными, а уменьшающие — отрицательными (ингибиторами). Сущность действия положительного катализатора на скорость химического процесса заключается в изменении механизма реакции и уменьшении энергии активации.

Катализ может быть гомогенным (реагенты и катализатор находятся в одной фазе) и гетерогенным (катализатор и реагенты находятся в разных фазах).

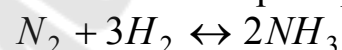
2. Химическое равновесие

Многие химические реакции протекают до конца, т.е. исходные вещества целиком превращаются в конечные продукты.

Например, хлорат калия (бертоллегова соль) при нагревании разлагается с образованием следующих продуктов:



В то же время обратное получение хлората калия из хлорида калия и кислорода в указанных условиях невозможно. Подобные реакции называются **необратимыми**. Однако, существуют реакции, которые при определенных условиях одновременно протекают в двух противоположных направлениях. Такие реакции называются **обратимыми**. Например:



В обратимых реакциях одновременно с уменьшением скорости прямой реакции растет скорость обратной (вследствие накопления продуктов реакции). Когда обе скорости становятся одинаковыми ($V_{пр} = V_{обр}$), устанавливается подвижное **химическое равновесие**. **Химическое равновесие** — равновесие динамическое: в данных условиях непрерывно протекают две противоположно направленные реакции, концентрации же реагирующих веществ остаются неизменными. Например, в обратимой химической реакции:

$H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ скорости прямой (V_1) и обратной (V_2) реакций равны:

$$V_1 = k_1 \cdot [H_2] \cdot [I_2],$$

$$V_2 = k_2 \cdot [HI]^2.$$

При равновесии:

$$V_1 = V_2, \text{ т.е. } k_1 \cdot [H_2] \cdot [I_2] = k_2 \cdot [HI]^2, \text{ или}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]},$$

где $[]$ - обозначена равновесная концентрация вещества.

Поскольку k_1 и k_2 при данной температуре постоянны, то будет постоянным и их отношение. Обозначив его через K_p , получим:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}.$$

Постоянная K_p называется **константой химического равновесия**, которая зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации и присутствия катализатора. Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях (концентрации, температуре, давлении). При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации, температуры или давления определяется принципом **Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, подействовать извне (т.е. изменить температуру, концентрацию или давление), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет произведенное воздействие.*

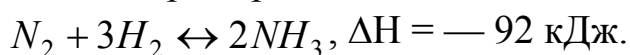
В соответствии с принципом Ле Шателье:

а) при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции;

б) при повышении давления (для газов и паров) равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления системы (в сторону образования меньшего числа молекул газообразных веществ) и наоборот;

в) при повышении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермического процесса ($\Delta H > 0$), а понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).

Например,



Эта реакция экзотермическая (протекает с выделением тепла).

При увеличении в системе концентрации водорода или азота (или обоих газов одновременно) равновесие смещается вправо, т.к. эта реакция уменьшает концентрацию исходных веществ (т.е. противодействует произведенному воздействию на систему). При уменьшении концентрации исходных веществ равновесие смещается влево, т.е. в сторону образования водорода и азота.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла (эндотермической), т.е. влево, а при понижении температуры — вправо.

При повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, протекающей с понижением давления (с уменьшением числа молекул газообразных веществ), т.е. вправо и наоборот.

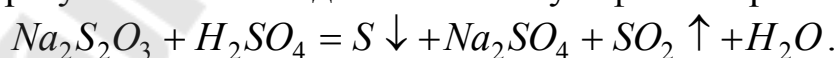
Экспериментальная часть

Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций и химическое равновесие.

Опыт № 1

Качественное ознакомление с ходом реакции

В пробирку налейте 2-3 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и прибавьте 1 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Наблюдайте помутнение раствора, которое вызвано выделением свободной серы в результате взаимодействия тиосульфата натрия и серной кислоты:



Время, которое проходит от начала реакции до заметного помутнения раствора, зависит от скорости реакции.

Опыт № 2

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

В три пробирки налейте 0,1 н. раствор $Na_2S_2O_3$: в первую — 1мл, во вторую — 2мл, в третью — 3мл. Затем в первую пробирку добавьте 2мл дистиллированной воды, во вторую — 1мл. В третью пробирку воду не добавлять. В три другие чистые пробирки налейте по 2мл 0,1н. раствора H_2SO_4 . После этого в каждую из пробирок с $Na_2S_2O_3$ прибавьте содержимое пробирки с отмеренным раствором H_2SO_4 , быстро перемешайте стеклянной палочкой и точно отметьте время (в секундах) от начала реакции (сливания растворов $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4) до появления легкого помутнения (явной опалесценции) раствора.

Данные опыта внесите в таблицу 1.

Таблица 1.

Форма записи результатов эксперимента.

№ пробирки	Объем, мл			Относит. кон-центр. $Na_2S_2O_3$	Время появления помутнения (τ),сек	Относительная скорость реакц. $V = \frac{1}{\tau}, c^{-1}$
	0,1 н. $Na_2S_2O_3$	H_2O	0,1 н. H_2SO_4			
	а	б		$\frac{a}{a+b}$		
1	1	2	2			
2	2	1	2			
3	3	0	2			

Постройте график, откладывая на оси абсцисс относительные концентрации $Na_2S_2O_3$, а на оси ординат — относительные скорости ($V=1/\tau$). Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт № 3

Влияние температуры на скорость химической реакции

Налейте в три пробирки по 2 мл 0,1н. раствора тиосульфата натрия, в три другие пробирки — по 2 мл 0,1н. серной кислоты. Разделите пробирки на три пары — по пробирке с $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4 в каждой паре.

Отметьте температуру воздуха в лаборатории, слейте содержимое пробирок первой пары и запишите, через сколько секунд появилось помутнение раствора.

Вторую пару пробирок поместите в химический стакан с водой, предварительно нагретой до температуры на 10°C выше комнатной (контроль температуры воды в стакане — термометром, опущенным в воду). Дайте постоять пробиркам в нагретой воде в течение 3 мин., затем слейте растворы и отметьте время появления помутнения.

Проделайте аналогичный опыт с третьей парой пробирок при температуре, на 20°C превышающей комнатную.

Результаты измерений запишите в таблицу 2.

Таблица 2.

№ про- бирки	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Время появления помутнения, τ , с.	Относит. скорость ре- акции $V = \frac{1}{\tau}$, с^{-1}
1.			
2.			
3.			

По полученным данным постройте график зависимости скорости химической реакции от температуры, отложив в определенном масштабе на оси ординат относительную скорость $V = 1/\tau$, а на оси абсцисс — температуру реакции.

Опыт № 4

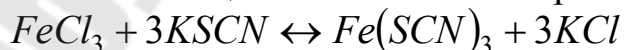
Влияние величины поверхности реагирующих веществ на скорость химической реакции в гетерогенной системе

Отберите два одинаковых по размерам (примерно с горошину) кусочка мела. Один из кусочков разотрите на фильтровальной бумаге в мелкий порошок (с помощью шпателя или стеклянной палочки). Порошок и кусочек мела поместите в две разные пробирки. В обе пробирки одновременно прибавьте по 5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. В какой из пробирок реакция идет быстрее и почему? Напишите уравнение реакции.

Опыт № 5

Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

О смещении химического равновесия в реакции:



можно судить по изменению интенсивности красного окрашивания, обусловленного образованием роданида железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Так как реакция обратима, то при смещении равновесия влево интенсивность окраски ослабевает.

Налейте в небольшой стакан 6 мл 0,02 н. раствора FeCl_3 и добавьте 6 мл 0,01 н. раствора KSCN (или NH_4SCN). Полученный раствор тщательно перемешайте стеклянной палочкой, после чего разлейте поровну в четыре пробирки. В первую пробирку добавьте 3-5 капель концентрированного раствора FeCl_3 , во вторую 2-3 капли концентрированного раствора KSCN , в третью насыпьте немного кристаллического KCl (или NH_4Cl) и встряхните пробирку несколько раз, чтобы ускорить растворение соли. Четвертую пробирку оставьте в качестве контрольной.

Сопоставьте интенсивность окраски полученных растворов с цветом содержимого четвертой (контрольной) пробирки и, используя принцип Ле Шателье, объясните наблюдаемое изменение окраски в первых трех пробирках.

Результаты опытов запишите в таблицу 3.

Таблица 3.

Форма записи результатов наблюдений.

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (усиление, ослабление)	Направление смещения равновесия
1.	FeCl_3		
2.	KSCN		
3.	KCl		
4.	-		

Контрольные вопросы

1. Как формулируется закон действующих масс?
2. Какой физический смысл константы скорости реакции?
3. Как формулируется принцип Ле Шателье?
4. Что такое энергия активации?
5. Как изменится скорость реакции образования NO :

$$\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$$
, если давление в системе увеличивается в 2 раза?
6. В какую сторону сместится равновесие системы:

$$2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2, \Delta H > 0:$$
 - а) при нагревании,
 - б) при увеличении давления?

Лабораторная работа № 7

РАСТВОРЫ

Теоретическая часть

Раствором называется твердая, жидкая или газообразная однородная система, состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.

Компонентами, составляющими раствор, являются растворитель и растворенное вещество. **Растворителем** условно принято считать вещество, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. Растворенное вещество меняет свое агрегатное состояние.

Например, водный раствор хлорида натрия состоит из двух компонентов: H_2O и NaCl . Вода не изменила агрегатное состояние, поэтому она растворитель. Хлорид натрия был твердым, при растворении в воде распался на ионы Na^+ и Cl^- и принял агрегатное состояние растворителя, поэтому NaCl — растворенное вещество.

Если один из компонентов раствора — жидкость, а другой — твердое вещество или газ, то растворителем является жидкость независимо от того, какой из компонентов преобладает в растворе. При одинаковом агрегатном состоянии обоих компонентов обычно растворителем считают то вещество, которое преобладает в растворе, делая исключение только для H_2O .

Наибольшее значение имеют жидкие растворы и особенно те, в которых растворителем является вода. В воде могут растворяться твердые, жидкие и газообразные вещества. Свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе называется **растворимостью**. Количественно растворимость выражается концентрацией насыщенного раствора.

Концентрацией называется содержание растворенного вещества в определенной массе или известном объеме раствора или растворителя. Раствор, в котором при данных условиях содержится максимально возможная масса растворенного вещества, называется **насыщенным**. Если концентрация раствора меньше концентрации насыщенного, то он называется **ненасыщенным**, а если больше — **пересыщенным**. Пересыщенные растворы неустойчивы, поэтому встряхивание или введение в раствор кристаллика соли вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества.

Концентрацию раствора можно выражать по-разному. Рассмотрим наиболее распространенные способы выражения концентраций растворов.

Массовый процент (процентная концентрация)

Массовая процентная концентрация (С%) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 граммах (единицах массы) раствора. Например, выражение “3%-ный раствор КОН” означает, что в каждых 100 г раствора содержится 3 г КОН и 97 г Н₂О.

Пример

Вычислить процентную концентрацию раствора, полученного при растворении 25 г соли в 100 г воды.

Решение

Масса раствора составляет 125 г. Процентную концентрацию раствора находим из пропорции:

125 г раствора — 25 г соли

100 г раствора — x г соли

$$x = \frac{100 \cdot 25}{125} = 20 \text{ г}.$$

Следовательно, раствор является 20%-ным.

Молярная концентрация

Молярная концентрация (С_М) определяется числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Для обозначения молярной концентрации пользуются буквой М. Так, 0,1М НСl означает раствор соляной кислоты, в каждом литре которого содержится одна десятая часть моля НСl.

Растворы, содержащие 2, 3, 4 и т.д. моля растворенного вещества в 1 л раствора, называются двумолярными (2М), трехмолярными (3М), четырехмолярными (4М) и т.д. Растворы, содержащие в 1 л доли молей, (например, 0,1; 0,2; 0,01; 0,001), называются соответственно децимолярными (0,1М), двудецимолярными (0,2М), сантимольными (0,01М), миллимольными (0,001) и т.д.

Пример

Вычислить молярную концентрацию раствора, в 200 мл которого содержится 10 г Н₂SO₄.

Решение

Находим массу Н₂SO₄ в 1 л раствора:

200 мл р-ра — 10 г Н₂SO₄

1000 мл р-ра — x г Н₂SO₄

$$x = \frac{1000 \cdot 10}{200} = 50 \text{ г}.$$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль. Число молей, содержащееся в 50г: $50/98 \approx 0,5$. Следовательно, имеем $\sim 0,5$ М раствор H_2SO_4 .

Моляльная концентрация (моляльность)

Моляльная концентрация (C_m) выражается числом молей растворенного вещества в 1кг чистого растворителя. Обозначается моляльность буквой m . Например, $2m H_2SO_4$ означает раствор, в котором на 1кг воды приходится 2 моля H_2SO_4 .

Пример

Вычислить моляльную концентрацию 2%-ного раствора KCl .

Решение

Раствор данной концентрации имеет состав: 2 г KCl и 98 г H_2O . Находим массу KCl в 1 кг H_2O :

2 г KCl — 98 г H_2O

X г KCl — 1000 г H_2O

$$X = \frac{2 \cdot 1000}{98} \approx 20 \text{ г } KCl.$$

Молярная масса KCl равна 74,5г/моль. Число молей KCl содержащееся в 20 г: $20/74,5 = 0,27$. Раствор — 0,27 моляльный.

Молярная доля

Молярная доля компонента в растворе равна отношению числа молей данного компонента к сумме чисел молей всех компонентов, имеющихся в растворе. Обозначается молярная доля буквой N .

$$N_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + \dots + v_i},$$

где N_i — молярная доля i -го компонента;

v_1, v_2, v_i — число молей каждого компонента.

Пример

Вычислить молярную долю хлорида лития в растворе, состоящем из 100 г H_2O и 30 г $LiCl$.

Решение

Находим число молей каждого компонента:

моль $LiCl$ равен 30/42,5 г/моль;

число молей $LiCl$ $30/42,5 \approx 0,7$;

моль H_2O равен 100/18 г/моль;

число молей H_2O $100/18 = 5,5$.

Молярная доля $LiCl$ равна:

$$N_{LiCl} = \frac{v_{LiCl}}{v_{LiCl} + v_{H_2O}} = \frac{0,7}{0,7 + 5,5} = 0,11.$$

Эквивалентная (нормальная) концентрация

Эквивалентная или нормальная концентрация (C_N) показывает число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора. Для обозначения нормальной концентрации пользуются буквой н. Так, 1 н. HCl означает раствор, в 1 л которого содержится одна эквивалентная масса HCl.

Растворы, содержащие 2, 3 и т.д. эквивалентные массы, называются дунормальными, трехнормальными и т.д., а содержащие доли эквивалентных масс, например, 0,1; 0,02; 0,001, называются соответственно децинормальными (0,1н.), двусантинормальными (0,02н.), миллинормальными (0,001 н.).

Пример

Вычислить нормальность раствора серной кислоты, в 250 мл которого содержится 10 г H_2SO_4 .

Решение

Находим массу H_2SO_4 в 1 л раствора:

250 мл р-ра — 10 г H_2SO_4

1000 мл р-ра — x

$$X = \frac{1000 \cdot 10}{250} = 40 \text{ г.}$$

Эквивалентная масса H_2SO_4 равна:

$$m_{\text{Э}(H_2SO_4)} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

Число эквивалентных масс, содержащихся в 40 г:

$$40/49 \approx 0,8.$$

Следовательно, раствор является 0,8 н.

Титр раствора

Под **титром** понимают число граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Титр обозначают буквой Т с указанием формулы соответствующего вещества. Например, выражение $T_{H_2SO_4} = 0,0049$ г/мл означает, что каждый миллилитр данного раствора серной кислоты содержит 0,0049 г H_2SO_4 .

Титр можно рассчитать: по формуле $T = \frac{m}{V(\text{мл})}$ или если известна

нормальность раствора:

$$T = \frac{C_N \cdot m_{\text{Э}}}{1000},$$

где C_N — нормальная концентрация раствора;

$m_{\text{Э}}$ — эквивалентная масса растворенного вещества.

Пример

Вычислить титр 0,1 н. раствора Na_2CO_3 .

Решение

Находим эквивалентную массу Na_2CO_3

$$m_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль};$$

$$T_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1 \cdot 53}{1000} = 0,0053 \text{ г/мл.}$$

Закон эквивалентов для растворов

Пользуясь растворами, концентрация которых выражена нормальностью, легко рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Пусть объем V_1 литров раствора вещества “1” с нормальной концентрацией C_{H_1} реагирует с объемом V_2 литров раствора вещества “2” с нормальной концентрацией C_{H_2} . Это значит, что в реакцию вступило $(C_{H_1} \cdot V_1)$ эквивалентов вещества “1” и $(C_{H_2} \cdot V_2)$ эквивалентов вещества “2”. Так как вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно:

$$V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2}, \text{ или } V_1 / V_2 = C_{H_2} / C_{H_1}.$$

Таким образом, **объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальным концентрациям** (закон эквивалентов для растворов).

Пример

Сколько миллилитров 0,12 н. раствора хлорида натрия надо прибавить к 15 мл 0,25 н. раствора нитрата серебра, чтобы осадить все находящееся в растворе серебро в виде хлорида серебра?

Решение

Согласно закону эквивалентов для растворов

$$\frac{V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}} = \frac{C_{H(\text{AgNO}_3)}}{C_{H(\text{NaCl})}}, \text{ откуда}$$

$$V_{\text{NaCl}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot C_{H(\text{AgNO}_3)}}{C_{H(\text{NaCl})}} = \frac{15 \cdot 0,25}{0,12} = 31 \text{ (мл)}.$$

Экспериментальная часть

Цель работы: знакомство с основными способами выражения концентрации и методами ее определения.

Опыт № 1

Приготовление 5%-ного раствора дихромата калия

Рассчитайте массу дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, необходимую для приготовления 50 г 5%-ного раствора; вычисленную массу взвесьте на техно-химических весах на часовом стекле (с точностью до 0,01 г). Отмерьте мерным цилиндром необходимый объем дистиллированной воды. Навеску дихромата калия перенесите в стакан емкостью 100 мл, обмойте стекло над стаканом небольшим количеством воды из цилиндра и оставшуюся воду также перелейте в стакан. Смесь перемешайте стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов соли. Полученный раствор налейте в цилиндр емкостью 50 мл до 4/5 его объема и определите плотность раствора ареометром. По плотности найдите массовый процент полученного раствора (см. приложение, таблица 2), рассчитайте абсолютную и относительную ошибки измерений. Все расчеты запишите в лабораторный журнал.

Опыт № 2

Приготовление 0,1 М раствора HCl

Налейте в стеклянный цилиндр соляную кислоту (10...15%-ной концентрации) и определите ее плотность ареометром. По таблице (см. приложение, таблица 3) найдите точный массовый % кислоты. Рассчитайте, какой объем этой кислоты нужно взять для приготовления 100 мл 0,1 М раствора. Отмерьте мерным цилиндром рассчитанный объем кислоты. В мерную колбу емкостью 100 мл поместите 50 мл дистиллированной воды и через воронку прилейте при перемешивании кислоту. Воронку уберите, предварительно сполоснув ее водой, а в колбу добавьте дистиллированную воду, доведя уровень жидкости до метки. Закройте колбу пробкой и перемешайте полученный раствор. Запишите расчеты в лабораторный журнал.

Опыт № 3

Определение концентрации щелочи методом титрования

Титрование — это процесс постепенного прибавления одного раствора известной концентрации к другому раствору, концентрацию которого нужно определить, до окончания реакции. Момент окончания реакции, так называемую точку эквивалентности, фиксируют при помощи особых реактивов, называемых *индикаторами*. Индикаторы — органические вещества, окраска которых меняется в зависимости от концентрации катионов водорода $[H^+]$. Наиболее распространенные индикаторы — метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус. В таблице 1 дана характеристика некоторых индикаторов.

Таблица 1.

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	розовый	оранжевый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Лакмус	красный	фиолетовый	синий

Установите бюретку вертикально в зажиме штатива и промойте ее несколькими миллилитрами 0,1 н. раствора соляной кислоты. Через воронку налейте в бюретку несколько выше нулевого деления 0,1 н. раствор HCl, а затем доведите уровень жидкости до нуля (отсчет вести по нижнему уровню мениска). В коническую колбу емкостью 100 мл отберите пипеткой (цилиндром) 10 мл раствора NaOH и прибавьте 2-3 капли индикатора метилоранжа (раствор окрасится в желтый цвет). Проведите титрование. Для этого небольшими порциями (2-3 капли) приливайте кислоту к щелочи из бюретки, перемешивая раствор легкими круговыми движениями. Как только окраска изменится на оранжевую, титрование прекратите и произведите отсчет израсходованной кислоты. Повторите титрование еще 2 раза, но более точно. Для этого последние порции кислоты следует прибавлять по каплям. Резкое изменение окраски метилового оранжевого от одной капли кислоты является показателем окончания реакции.

Определите объем израсходованной кислоты и рассчитайте среднее значение. Расхождение между результатами титрований не должно превышать 0,5 мл.

Перед каждым титрованием необходимо устанавливать уровень жидкости в бюретке на ноль, а коническую колбу помыть и ополоснуть дистиллированной водой.

В лабораторном журнале напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде и занесите все данные в таблицу 2.

Форма записи результатов опыта

Таблица 2.

№ п/п	Объем раствора NaOH, взятый на титрование, мл	Объем 0,1 н. раствора HCl, пошедший на титрование, мл
1.	10	
2.	10	
3.	10	
Среднее значение V =		

По среднему результату рассчитайте нормальную концентрацию NaOH, используя закон эквивалентов для растворов.

$$\frac{V_{HCl}}{V_{NaOH}} = \frac{C_{H(NaOH)}}{C_{H(HCl)}}; \text{ откуда } C_{H(NaOH)} = \frac{C_{H(HCl)} \cdot V_{HCl}}{V_{NaOH}}; \text{ где } V_{HCl} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Контрольные вопросы

1. Что называется раствором? Из каких компонентов он состоит?
2. Что называется растворимостью? Как она выражается?
3. Какие растворы называются насыщенными, ненасыщенными, пересыщенными?
4. Что называется концентрацией раствора?
5. Какая концентрация называется процентной?
6. Какая концентрация называется молярной? Моляльной? В чем их различие? Как они обозначаются?
7. Какая концентрация называется нормальной? Как она обозначается?
8. Что называется титрованием? Титром?
9. Какое математическое выражение имеет закон эквивалентов для случая взаимодействия раствор — раствор?

Лабораторная работа № 8

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Теоретическая часть

Жесткость воды — мера содержания в воде солей двухвалентных металлов, прежде всего кальция и магния.

Различают **карбонатную** (временную), **некарбонатную** (постоянную) и **общую** жесткость.

Карбонатная жесткость (J_K) обусловлена содержанием в воде гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. При кипячении воды гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются с образованием труднорастворимых карбонатов, выпадающих в осадок, вследствие чего жесткость воды уменьшается:



Поэтому карбонатная жесткость называется **временной**.

Некарбонатная жесткость (J_H), обусловленная наличием в воде хлоридов и сульфатов кальция и магния (CaCl_2 , MgCl_2 , CaSO_4 , MgSO_4), кипячением воды не устраняется и называется **постоянной**.

Общая жесткость воды ($J_{\text{общ}}$) определяется общим содержанием солей, т.е. представляет собой сумму карбонатной и некарбонатной жесткости:

$$J_{\text{общ}} = J_K + J_H, (1)$$

Жесткость выражают числом миллиэквивалентов (мэкв) ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды:

$$1 \text{ мэкв } \text{Ca}^{2+} = 20,04 \text{ мг},$$

$$1 \text{ мэкв } \text{Mg}^{2+} = 12,16 \text{ мг}.$$

Общая жесткость воды может быть рассчитана по формуле:

$$J_{\text{общ}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16} (\text{мэкв/л}), \text{ где}$$

$[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ — концентрация ионов кальция и магния в исследуемой воде, мг/л.

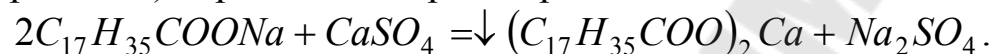
Жесткость природных вод колеблется в широких пределах. Вода с жесткостью менее 4 мэкв/л относится к категории мягких, от 4 до 8 мэкв/л - к водам средней жесткости, от 8 до 12 мэкв/л - к жестким и выше 12 мэкв/л - к очень жестким.

Наиболее мягкой является родниковая вода. Мягкая вода характерна для большинства рек, например, для Днепра — 3,7 мэкв/л, для Невы — 0,5 мэкв/л. Наибольшей жесткостью обладают воды морей и океанов. К примеру, общая жесткость воды Черного моря достигает 65,5 мэкв/л.

Присутствие в воде значительного количества солей кальция и магния делает воду совершенно непригодной для технических целей.

При питании паровых котлов жесткой водой на их стенках образуется накипь, которая резко снижает теплопроводность стенок котла, вследствие чего увеличивается расход топлива. Так, при толщине слоя накипи 6 мм расход топлива увеличивается приблизительно на 50%. Кроме того, из-за накипи перегреваются стенки парового котла, что может вызвать его взрыв.

Жесткая вода не дает пены с мылом, т.к. содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот (пальмитиновой и стеариновой) переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:



Это происходит до тех пор, пока из раствора не будут удалены все ионы кальция. Поэтому применение жесткой воды в коммунальном хозяйстве и в быту вызывает непроизводительную трату мыла. Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например, при крашении.

Приведенные примеры указывают на необходимость тщательной очистки воды, применяемой для технологических целей, от солей кальция и магния.

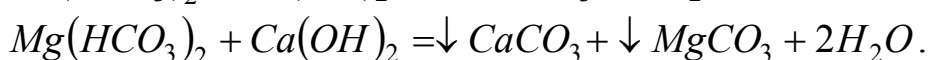
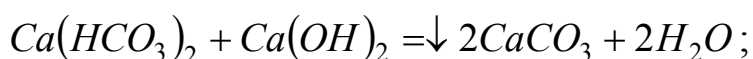
Способы устранения жесткости весьма разнообразны. Возможно частичное смягчение воды или полное ее обессоливание.

Временную жесткость воды можно устранить кипячением. Однако, использование данного метода приводит к образованию накипи в нагревательных приборах.

Более распространенными промышленными способами удаления жесткости являются химические способы, которые сводятся к обработке воды реактивами, образующими осадки с солями кальция и магния. В качестве таких реактивов применяют ортофосфат натрия (Na_3PO_4), буру ($Na_2B_4O_7$), соду (Na_2CO_3) и др.

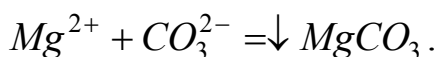
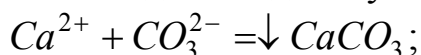
При химической очистке воды чаще всего используется известково-содовый способ, основанный на применении гашеной извести $Ca(OH)_2$ и соды Na_2CO_3 .

Реакции, протекающие при введении извести, можно выразить молекулярными уравнениями:



Таким образом, известь снижает временную жесткость воды.

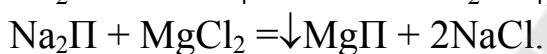
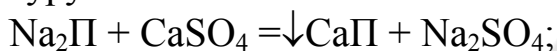
Сода осаждает сульфаты и хлориды кальция и магния по схемам:



т.е. снижает постоянную жесткость.

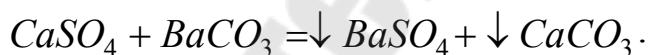
В настоящее время большое значение в технике очистки воды приобрел катионитный метод (метод ионного обмена). Он осуществляется с помощью цеолитов, пермутитов и органических смол — ионитов.

Цеолиты и пермутиты — это соединения, относящиеся к группе алюмосиликатов, состав которых может быть выражен общей формулой $Na_2[(AlSi)_xO_{2x}]$, или, обозначая кислотный остаток через П, более просто $Na_2П$. Цеолиты встречаются в природе, а пермутиты получают сплавлением кремнезема (SiO_2), глинозема (Al_2O_3) и соды (Na_2CO_3). Эти алюмосиликаты имеют рыхлую кристаллическую структуру и способны обменивать ион натрия на ионы кальция и магния:



Пермутит кальция или магния при обработке концентрированным раствором поваренной соли регенерируется (восстанавливается) в пермутит натрия, который вновь используется для очистки воды. Однако, цеолиты и пермутиты обладают небольшой обменной емкостью; ее максимальное значение — около 2 мэкв/л.

Для очистки вод, богатых сульфатами, наилучшим является баритный способ, по которому в качестве очищающего вещества применяется нерастворимый карбонат бария $BaCO_3$. Например,



(оба продукта реакции нерастворимы).

Удаление образовавшихся в котле отложений обычно производят растворами кислот и щелочей. Из кислот чаще всего применяют соляную с добавками ингибиторов коррозии (уротропина, столярного клея и др.). Щелочные растворы разрыхляют осадки и облегчают их механическое удаление.

Для предупреждения образования накипи непосредственно в паровые котлы добавляют так называемые антيناкипины, переводящие катионы кальция и магния (Ca^{2+} и Mg^{2+}) в легко удаляемый осадок.

При этом в котле поддерживают либо определенную концентрацию CO_3^{2-} и OH^- (щелочной режим), либо PO_4^{3-} и OH^- (фосфатный режим) добавлением к воде Na_2CO_3 и $NaOH$ или Na_3PO_4 и $NaOH$.

Определение жесткости воды производят с помощью метода титрования.

Гидрокарбонаты кальция и магния, придающие воде временную жесткость, титруют соляной кислотой в присутствии индикатора метилоранжа. При этом прибавляемая соляная кислота расходуется на разложение гидрокарбонатов кальция и магния:



Как только в растворе появится очень небольшой избыток кислоты, окраска метилоранжа изменится от желтой (щелочная реакция среды, обусловленная наличием гидрокарбонатов) до оранжевой.

Расчет карбонатной жесткости воды производят по формуле (2):

$$Ж_K = \frac{C_{H(HCl)} \cdot V_{HCl}}{V_{H_2O}} \cdot 1000 \text{ (мэкв/л)}, \quad (2)$$

где $C_{H(HCl)}$ — нормальность кислоты, моль/л;

V_{HCl} — объем кислоты, затраченный на титрование, мл;

V_{H_2O} — объем воды, взятой для исследования, мл.

При определении общей жесткости воду титруют раствором трилона “Б” (двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в присутствии индикатора хромогена черного.

Сущность метода заключается в том, что катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , придающие воде жесткость, образуют с хромогеном черным менее прочные комплексные соединения, чем с трилоном “Б”. В щелочной среде ($pH \approx 8-11$) добавленный к воде индикатор связывает Ca^{2+} и Mg^{2+} в комплексы, окрашенные в красно-фиолетовый цвет. При титровании воды трилоном “Б” комплексные соединения катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с хромогеном черным разрушаются, а вместо них образуются не имеющие окраски внутрикомплексные соединения ионов данных металлов с трилоном “Б”. Поэтому в точке эквивалентности красно-фиолетовая окраска раствора переходит в синюю — цвет самого индикатора.

Общую жесткость воды вычисляют по формуле:

$$Ж_{общ} = \frac{C_H \cdot V}{V_{H_2O}} \cdot 1000 \text{ (мэкв/л)}, \quad (3)$$

где C_N — нормальность трилона “Б”, моль/л;
 V — объем раствора трилона “Б”, пошедший на титрование, мл;
 V_{H_2O} — объем взятой для исследования водопроводной воды, мл.

Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться с лабораторными методами определения общей и временной жесткости воды.

Опыт № 1

Определение карбонатной (временной) жесткости воды (J_K)

В коническую колбу емкостью 250мл налейте с помощью мерного цилиндра 100мл водопроводной воды и добавьте туда 2-3 капли индикатора метилоранжа. Какую окраску имеет индикатор?

Оттитруйте пробу воды при постоянном перемешивании 0,1 н. раствором соляной кислоты до появления оранжевой окраски.

Титрование проведите 3 раза, запишите его результаты в таблицу 1.

Таблица 1.

Форма записи результатов экспериментов

№ п/п	Объем воды, взятый для титрования, мл	Объем 0,1н. раствора HCl, пошедший на титрование, мл
1.	100	
2.	100	
3.	100	
Среднее значение, $V =$		

Расчет карбонатной жесткости произведите по формуле (2).

Опыт № 2

Определение общей жесткости воды ($J_{общ}$)

В коническую колбу на 250мл налейте 100мл исследуемой воды, добавьте 5мл аммиачной буферной смеси (для того, чтобы поддерживалось постоянное значение pH) и 1-2 микрошпателя индикатора хромогена черного. Какую окраску имеет раствор? Оттитруйте воду, постоянно перемешивая содержимое колбы, 0,1н. раствором трилона “Б” до появления синей окраски. Повторите опыт еще 2 раза.

Результаты опытов запишите в таблицу 2.

Таблица 2.

Форма записи результатов опыта

№ п/п	Объем воды, взятый для титрования, мл	Объем 0,1 н. раствора трилона "Б", пошедший на титрование, V мл
1.	100	
2.	100	
3.	100	
Среднее значение V =		

По среднему значению V рассчитайте общую жесткость воды, воспользовавшись формулой (3).

Некарбонатную (постоянную) жесткость вычислите по формуле (1).

Контрольные вопросы

1. Что называется жесткостью воды? В каких единицах она измеряется?
2. Какие виды жесткости воды Вы знаете?
3. Какие соли обуславливают временную жесткость воды? Постоянную?
4. Введением, каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций.
5. Назовите промышленные способы устранения жесткости. Какие из них являются наиболее распространенными?
6. С помощью какого метода определяется общая и временная жесткость воды? В чем сущность данного метода?

Лабораторная работа № 9

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Теоретическая часть

Химические процессы, сопровождающиеся появлением электрического тока или вызываемые подведенной извне электрической энергией, называются *электрохимическими*.

Гальванический элемент — это система, в которой химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в электрическую энергию, т.е. протекание химических процессов вызывает появление электрического тока.

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов.

Как известно, кристалл любого металла можно представить как равновесную систему, состоящую из атомов, ионов и электронов (рис.1).

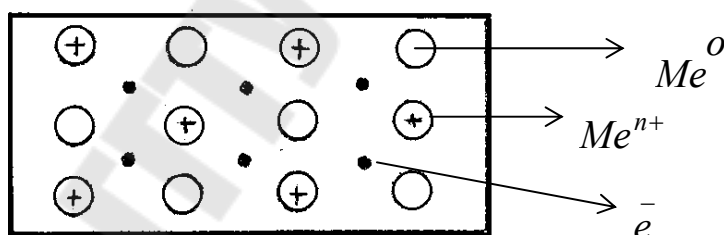


Рис. 1

Если металл привести в контакт с водой, то полярные молекулы воды вступят во взаимодействие с катионами поверхностного слоя металла. В результате катионы будут оторгнуты от кристаллической решетки металла и перейдут в раствор в гидратированном состоянии (рис.2).

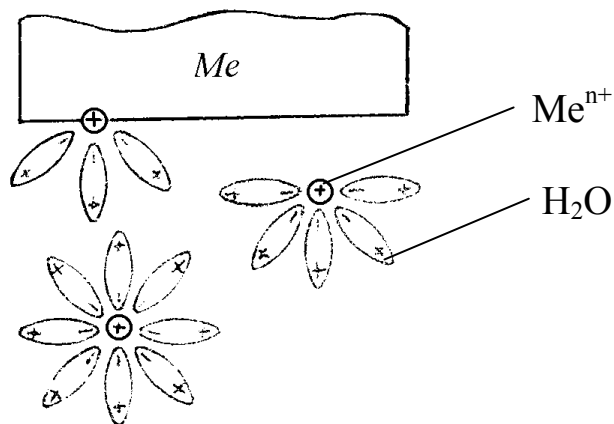
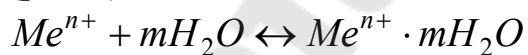


Рис. 2

В массе металла при этом будут оставаться электроны, которые создают в пограничном с жидкостью слое металла отрицательный электрический заряд. Перешедшие в раствор ионы Me^{n+} в непосредственной близости к его поверхности создают положительный электрический заряд. В результате образуется двойной электрический слой, имеющий диффузионное строение (рис.3).

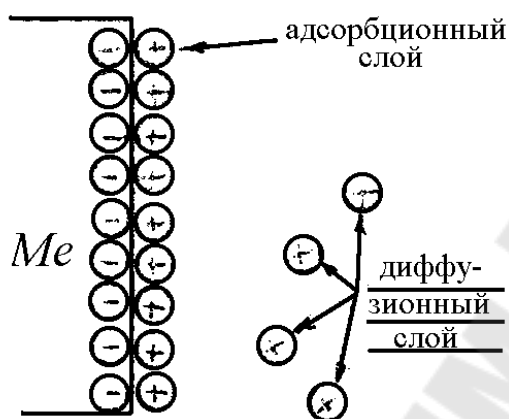
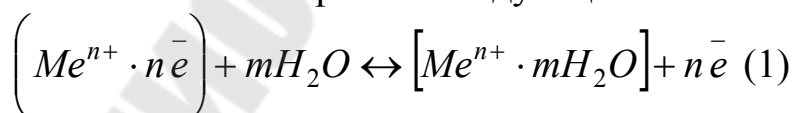


Рис. 3

Способность посылать ионы в раствор различна у различных металлов. Она зависит от количества энергии, необходимой для отрыва иона от кристаллической решетки металла, и количества энергии, выделяющейся при гидратации иона.

Отрицательные и положительные заряды на границе металл-жидкость обуславливают возникновение в пограничной области разности потенциалов, которую называют электродным потенциалом металла.

По мере перехода ионов в водную среду увеличивается отрицательный заряд металла и положительный заряд раствора у поверхности металла, поэтому все чаще и чаще катионы металла притягиваются обратно на металлическую пластину. Быстро наступающее равновесие можно изобразить следующей схемой:



где $\left(Me^{n+} \cdot n e^- \right)$ — атом металла в кристаллической решетке;

$\left[Me^{n+} \cdot m H_2 O \right]$ — гидратированный ион металла в растворе;

n — валентность металла.

Если погрузить металл не в воду, а в раствор его соли, то активные металлы сохраняют способность посылать свои катионы в раствор, т.е. пластинка металла по-прежнему заряжается отрицательно. При погружении же малоактивного металла в раствор с большой концентрацией ионов этого металла часть этих ионов будет переходить из раствора в кристаллическую решетку металла, заряжая его положительно (рис.4).

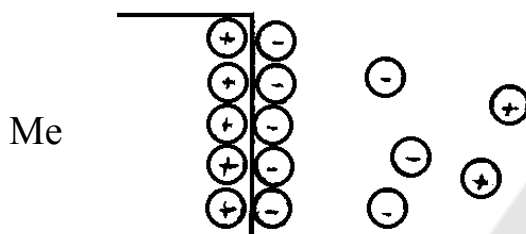


Рис. 4

В этом случае также на границе металл-раствор возникает двойной электрический слой, а значит, и определенная разность потенциалов.

Величина возникающего электродного потенциала зависит от свойств металла, концентрации ионов данного металла в растворе и от температуры. Однако, измерить абсолютные значения электродных потенциалов не удастся. Поэтому их измеряют, сравнивая с другим таким же электродным потенциалом, величину которого условно принимают за нуль. В качестве электрода-эталоны обычно используют водородный электрод 1 (рис.5).

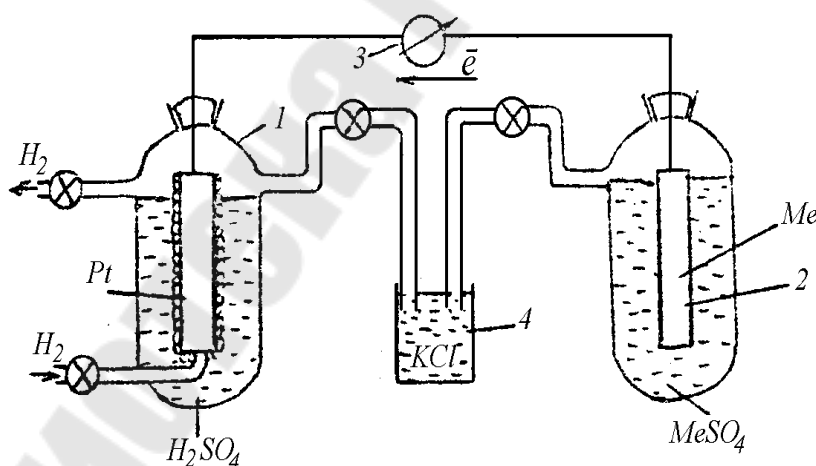


Рис. 5. Схема гальванического элемента для измерения стандартного электродного потенциала металла.

- 1 — стандартный водородный электрод,
- 2 — изучаемый металл,
- 3 — гальванометр,
- 4 — электролитический мостик

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую рыхлым слоем мелкодробленой платины и опущенную в 2н. раствор H_2SO_4 , имеющий активную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ равную 1 моль/л.

Через этот раствор под давлением 1атм. при температуре 25^0C ($298K$) пропускают газообразный водород, который в большом количестве адсорбируется платиной, в результате чего металлическая поверхность уподобляется поверхности твердого водорода. Газообразный водород, растворяясь в платине, частично диссоциирует на атомы в результате каталитического процесса и в поверхностном слое устанавливается равновесие $H_2 \leftrightarrow 2H$.

В свою очередь, на границе электрод-раствор существует равновесие $H \leftrightarrow H^+ + e^-$. Катионы водорода переходят в раствор, а сам электрод заряжается отрицательно.

Возникающую при равновесии разность потенциалов между стандартным водородным электродом и раствором H_2SO_4 называют потенциалом стандартного водородного электрода $E_{H_2/2H^+}^0$ и условно принимают за нуль.

Для измерения электродных потенциалов металлов составляют гальванический элемент, в котором одним электродом является взятый металл, опущенный в раствор его соли с концентрацией катионов $[Me^{n+}] = 1$ моль/л, а другим электродом — стандартный водородный электрод. Разность потенциалов между этим металлом и стандартным водородным электродом называется стандартным потенциалом металла ($E_{Me/Me^{n+}}^0$).

Располагая металлы в порядке возрастания их $E_{Me/Me^{n+}}^0$, получают электрохимический ряд напряжений металлов (см.приложение, табл.4).

Ряд напряжений металлов характеризует химические свойства металлов.

1. Чем меньшую алгебраическую величину $E_{Me/Me^{n+}}^0$ имеет металл, тем он химически активнее, т.е. тем легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.

2. Каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые стоят после него в ряду напряжений, т.е. имеют большую алгебраическую величину

$E_{Me/Me^{n+}}^0$.

3. Водород может быть вытеснен из растворов кислот (кроме HNO_3) только теми металлами, которые имеют отрицательные значения $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$, т.е. стоят до него в ряду напряжений.

Электродный потенциал металла, погруженного в раствор его соли с концентрацией катионов $[\text{Me}^{n+}]$, не равной 1 моль/л, вычисляют по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}], \quad (2)$$

где $[\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ — равновесная концентрация катионов металла в растворе;

n — число электронов, участвующих в процессе.

Пример

Определить электродный потенциал цинковой пластины, погруженной в 0,001 М раствор ZnSO_4 . Стандартный электродный потенциал цинка равен — 0,76 В.

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,76 + \frac{0,059}{2} (-3) = -0,848(\text{В})$$

Гальванический элемент образуют обычно два различных металла, погруженные в растворы их солей и отделенные друг от друга пористой перегородкой. Возникновение электрического тока в нем обусловлено разностью электродных потенциалов этих металлов. Рассмотрим принцип работы медно-цинкового гальванического элемента (рис.6).

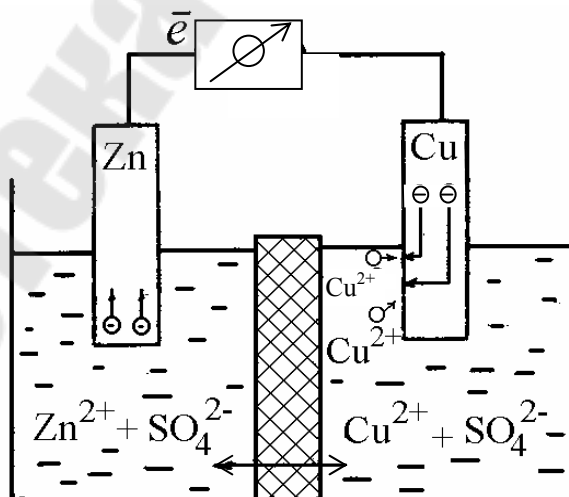
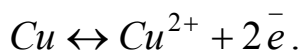
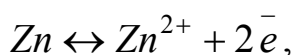
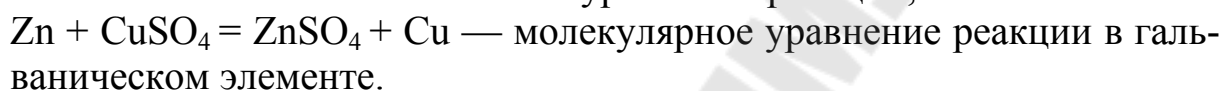
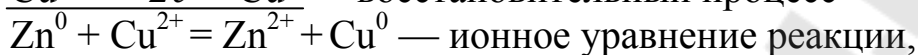
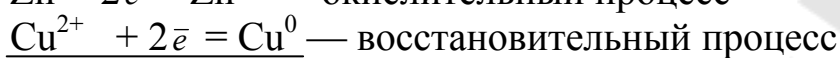
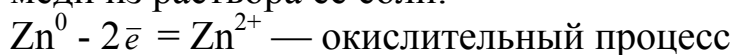


Рис. 6. Схема медно-цинкового гальванического элемента

Состояние равновесия для электродов выражается уравнениями:



Способность растворяться у цинка больше, чем у меди, поэтому и концентрация избыточных электронов на цинковом электроде будет больше. Если соединить электроды внешним проводником, то электроны с цинковой пластинки будут переходить на медную. Этот переход электронов нарушит равновесие (1) и новые ионы цинка перейдут в раствор, а на медном электроде будут восстанавливаться ионы меди из раствора ее соли:

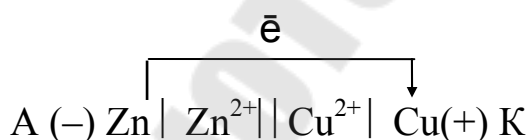


Однако, если сосуды с растворами не соединены, то в растворе ZnSO_4 , будут накапливаться катионы Zn^{2+} , а в растворе CuSO_4 анионы SO_4^{2-} , что препятствует дальнейшему протеканию процесса (явление концентрационной поляризации). Во избежание этого оба раствора соединяют трубкой, заполненной раствором электролита, либо разделяют пористой перегородкой, способной пропускать ионы.

Электрод, на котором протекает процесс окисления (в данном случае цинк), называют анодом и обозначают буквой А. Он является источником электронов, поступающих во внешнюю цепь (для внешней цепи цинк является катодом).

Электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом (К). В рассматриваемом элементе катодом является медный электрод (для внешней цепи медь — анод).

Гальванический элемент изображается схемой, например:



где одна черта обозначает границу раздела между металлом и раствором, две черты — границу между растворами, в скобках — знаки полюсов, причем анод записывается слева, а катод — справа.

ЭДС (E) любого гальванического элемента равна разности электродных потенциалов составляющих его металлов. ЭДС всегда положительная величина. При ее вычислении из потенциала катода вычи-

тают потенциал анода, т.е. из более положительного потенциала вычитают менее положительный.

Например, ЭДС (E) медно-цинкового элемента, в котором металлы погружены в одномолярные растворы их солей, равна разности между стандартными потенциалами меди (катода) и цинка (анода), т.е.

$$E = E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ (В)}$$

Очевидно, что чем дальше расположены друг от друга в ряду напряжений два данных металла, тем большую ЭДС будет иметь составленный из них гальванический элемент.

Если металлы погружены в растворы их солей, концентрации которых отличаются от 1 моль/л, то ЭДС такого элемента вычисляют как разность потенциалов катода и анода, рассчитанных по формуле Нернста (2).

Пример

Определить ЭДС гальванического элемента, составленного из цинка, опущенного в 0,01 М раствор $ZnSO_4$, и серебра, погруженного в 0,001 М раствор $AgNO_3$.

Решение

1. Определяют по уравнению Нернста потенциалы цинкового и серебряного электродов:

$$E_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,819 \text{ В (анод)};$$

$$E_{Ag/Ag^+} = +0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-3} = 0,623 \text{ В (катод)}.$$

2. Вычисляют ЭДС гальванического элемента:

$$E = E_{Ag/Ag^+}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = 0,623 - (-0,819) = 1,442 \text{ В}.$$

Величины ЭДС работающих гальванических элементов обычно меньше, чем рассчитанные, вследствие торможения протекающих электродных процессов. Торможение анодного процесса приводит к тому, что на аноде накапливаются ионы металла и потенциал анода становится менее отрицательным. Торможение катодного процесса вызывает накопление электронов и потенциал катода становится менее положительным.

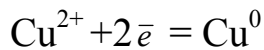
Изменение потенциалов электродов при работе гальванического элемента называется **поляризацией**.

Наибольшее значение имеет торможение катодного процесса или катодная поляризация.

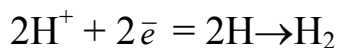
Процесс восстановления окислителя на катоде снимает с него избыточные электроны и тем самым уменьшает поляризацию. Этот процесс называется *катодной деполяризацией*. Окислители, принимающие электроны на катоде, являются *катодными деполяризаторами*.

Наиболее распространенными деполяризаторами являются:

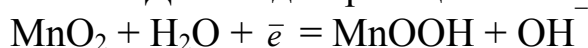
1. Катионы металлов, например, Cu^{2+}



2. Катионы водорода



3. Диоксид марганца



Экспериментальная часть

Цель работы:

1. Ознакомиться с рядом напряжений металлов и выводами, вытекающими из него.
2. Ознакомиться с работой гальванического элемента и процессами, протекающими на электродах.

Опыт № 1.

Взаимодействие металлов с разбавленными кислотами

В три пробирки налейте по 2-3 мл 10%-ного раствора серной кислоты. В одну поместите кусочек меди, во вторую — цинка, а в третью — магния. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций и дайте им объяснения.

Опыт № 2.

Взаимодействие металлов с растворами солей

В три пары пробирок налейте по 2-3 мл 0,5 н. растворов солей цинка, железа (II) и меди (II).

а) В пробирки с растворами солей железа и меди поместите по 1-2 гранулы цинка. Что происходит с поверхностью цинка? Напишите уравнения реакций.

б) В пробирки с растворами солей меди и цинка поместите очищенные железные опилки. Из каких растворов солей железо вытесняет металл? Напишите уравнения реакций.

в) В пробирки с растворами солей железа и цинка поместите медные стружки. Наблюдается ли вытеснение медью железа и цинка из растворов их солей?

Результаты наблюдений занесите в таблицу 1: поставьте в таблице (+), если катион вытесняется из раствора и (-), если реакция не происходит.

Таблица 1.

Форма записей результатов наблюдений

Соли \ Металлы	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺
Цинк	—		
Железо		—	
Медь			—

Опыт № 3

Гальванический элемент с деполяризатором-катионом металла

Соберите прибор, изображенный на рис.7.

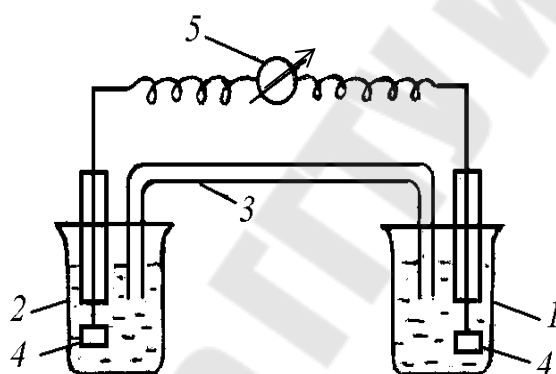


Рис. 7. Гальванический элемент.

1, 2 – стаканы; 3 – электролитический мостик; 4 – электроды; 5 - гальванометр

Один из батарейных стаканов наполните на 2/3 объема 1М раствором сульфата меди и опустите в него медную пластинку, а второй 1М раствором сульфата цинка и опустите в него цинковую пластинку. Стаканы соедините электролитическим мостиком, заполненным раствором хлорида калия в агар-агаре. Обе пластинки соедините проводником с гальванометром. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра.

Составьте схему гальванического элемента, укажите процессы, происходящие на электродах при его работе.

Контрольные вопросы

1. Объясните механизм образования двойного электрического слоя на границе металл-жидкость.
2. Что называется электродным потенциалом металла?
3. Назначение и устройство водородного электрода.
4. Что называется стандартным электродным потенциалом?
5. Ряд напряжений металлов и выводы из него.
6. Объясните устройство и принцип действия гальванического элемента.
7. Какой металл будет отрицательным и какой положительным полюсом гальванического элемента, состоящего из никелевого и серебряного электродов, погруженных в растворы их солей?

Лабораторная работа № 10

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Теоретическая часть

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита, называются *электролизом*.

При электролизе используют два вида электродов:

- 1) Инертные электроды, т.е. нерастворимые, неактивные - электролиз протекает на их поверхности (уголь, графит, Pt, Au, Ag.).
- 2) Активные электроды, сами принимают участие в процессе электролиза (растворяются, расходуются при электролизе). Обычно растворимым бывает анод. В качестве активных электродов могут быть металлы неактивные и средней активности. Металлы высокой активности (Li...Al) не могут использоваться в качестве активных электродов.

Подключим к инертным электродам электролитической ванны, заполненной водным раствором CuCl_2 , источник постоянного электрического тока (рис.1.).

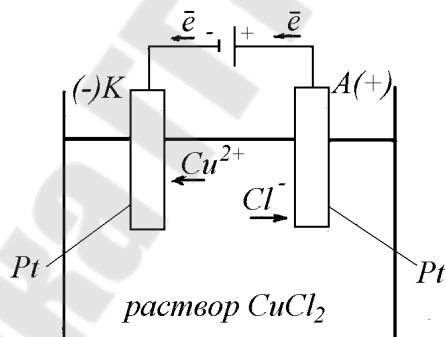
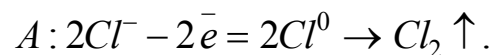
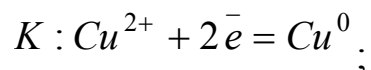


Рис. 1.

Этот источник тока можно рассматривать как “насос”, “перекачивающий” электроны с анода (+) на катод (-). Появление избытка электронов на катоде и их недостаток на аноде вызывает упорядоченное движение ионов в растворе электролита:

- а) положительно заряженные ионы-катионы (Cu^{2+}) перемещаются к катоду;
- б) отрицательно заряженные ионы-анионы (Cl^-) перемещаются к аноду.

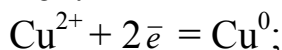
Это завершается восстановительным процессом на катоде и окислительным на аноде:



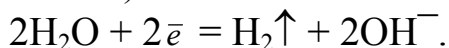
Характер этих процессов определяется, в основном, природой электролита и электродов.

Так, на катоде могут протекать следующие процессы:

а) восстановление катионов из электролита до нейтральных атомов:



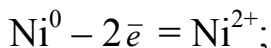
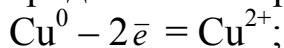
б) восстановление молекул воды:



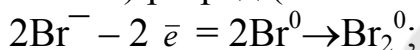
Восстанавливаются в первую очередь катионы, имеющие большую алгебраическую величину электродного потенциала, т.е. менее активные. Игрет роль также концентрация ионов в растворе (чем она больше, тем легче катионы восстанавливаются).

На аноде могут протекать следующие процессы:

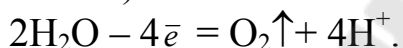
а) растворение (окисление) металла анода. В этом случае электрод называют растворимым:



б) разряд (окисление) анионов электролита:



в) окисление молекул воды:



Легче всего окисляются анионы, имеющие меньшую алгебраическую величину электродного потенциала.

Электролиз растворов электролитов с нерастворимыми электродами

Особенностью электролиза растворов является наличие в них наряду с ионами электролита молекул воды, которые участвуют в процессах, протекающих на электродах.

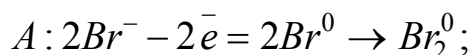
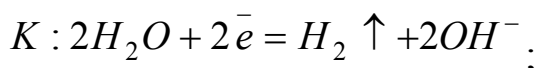
В зависимости от величины электродного потенциала металла и природы солеобразующей кислоты электролиз водных растворов солей металлов протекает по-разному. Необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Из анионов электролитов в первую очередь разряжаются анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , S^{2-} и т.д., кроме F^-), т. к. приобретенные ими электроны удерживаются слабее, чем собственные электроны кислорода в молекулах воды.

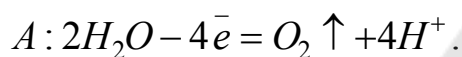
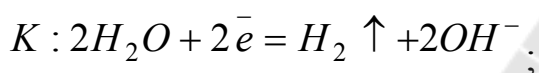
2. Анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т.д.) в присутствии воды не разряжаются: электроны в них связаны прочнее, чем в молекулах воды, которые и разряжаются в первую очередь.

3. Катионы металлов высокой активности, имеющих небольшую (-3,02...-1,66 В) величину электродного потенциала (“активные металлы” Li...Al), на катоде не восстанавливаются, т.к. катодный потенциал разряда их больше, чем воды, которая и восстанавливается в первую очередь. Например, электролиз растворов KBr и NaNO_3 протекает по схемам:

KBr:

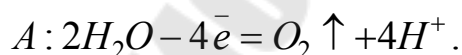
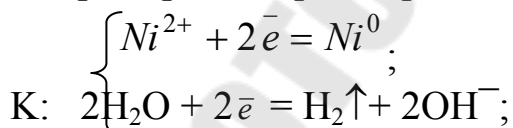


NaNO_3 :



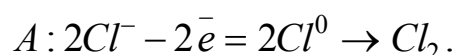
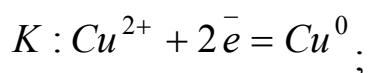
4. Катионы металлов средней активности, расположенных в ряду напряжений после алюминия до водорода (Mn...Pb), восстанавливаются наравне с молекулами воды (вследствие перенапряжения водород как бы смещается в ряду напряжений в область более отрицательных значений электродных потенциалов).

Например, электролиз раствора NiSO_4 протекает по схеме:



5. Катионы неактивных металлов, имеющих положительные значения электродных потенциалов (Cu...Au), восстанавливаются в первую очередь, т.к. имеют меньший, чем у воды, катодный потенциал разряда.

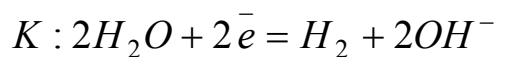
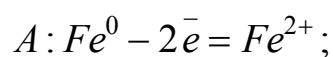
Например, электролиз раствора CuCl_2 протекает по схеме:



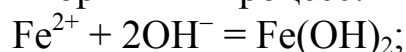
Электролиз растворов электролитов с растворимым анодом

В этом случае источником электронов, поступающих во внешнюю цепь, служат не анионы электролита (как при электролизе с нерастворимыми электродами), а металл анода, который “отдает” электроны источнику постоянного тока, а сам в виде катионов переходит в раствор. Дальнейшее состояние катионов может быть двояким:

а) в растворе электролита имеются анионы, способные образовывать с этими катионами нерастворимые соединения, которые выпадают в осадок. Например, при электролизе раствора NaCl с железным анодом протекают следующие процессы:

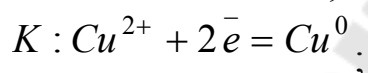
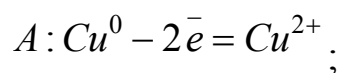


Вторичный процесс:

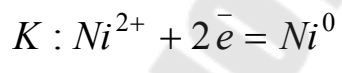
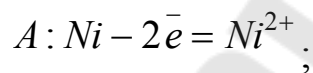


б) в растворе электролита нет условий для образования нерастворимого осадка с катионами металла анода; в этом случае катионы остаются в растворе и принимают участие в проводимости второго рода, как составная часть внутренней цепи.

Например, электролиз раствора CuSO₄ с медным анодом протекает по схеме:



т.е. металл с анода переносится на катод. Электролиз раствора NiSO₄ с никелевым анодом протекает по схеме:

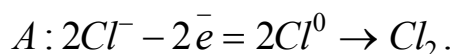
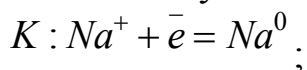


Электролиз растворов с растворимым анодом широко используется в технике (гальваностегия, рафинирование металлов, гальванопластика и др.).

Электролиз расплавов

Электрический ток, как известно, является наиболее мощным окислителем и восстановителем.

Катионы таких активных металлов, как щелочные, щелочно-земельные, алюминий, не способные восстанавливаться из водных растворов их соединений, в основном могут быть восстановлены из расплавов этих соединений (пироэлектрометаллургический способ получения металлов). Например, при электролизе расплава NaCl протекают следующие процессы:



Так, свободный фтор, анионы которого химическим путем окислить невозможно, получают электролизом расплавов фторидов металлов.

Если электролизу подвергается расплав, содержащий катионы различных металлов, последовательность их восстановления определяется величиной электродных потенциалов этих металлов; в первую очередь восстанавливаются катионы металла, обладающего большим значением электродного потенциала.

Количественные законы электролиза

Связь между массой выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества определяется двумя законами Фарадея.

1. Массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит, и не зависят от других факторов.

$$m = K_{\text{Э}} \cdot Q = K_{\text{Э}} \cdot I \cdot \tau,$$

где $K_{\text{Э}}$ — электрохимический эквивалент, равный массе вещества, выделившегося при прохождении 1 кулона электричества;

I, τ — соответственно сила тока (А) и время (сек).

2. Одинаковые количества электричества выделяют при электролизе на электродах эквивалентные массы различных веществ:

$$\frac{m_1}{m_{\text{Э}1}} = \frac{m_2}{m_{\text{Э}2}} = \dots = \frac{m_n}{m_{\text{Э}n}}.$$

Для выделения 1 эквивалентной массы любого вещества необходимо затратить 96500 Кл. Эту величину называют числом Фарадея (F). ($F = N \cdot \bar{e} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \approx 96500 \text{ Кл}$).

Следовательно, $K_{\text{Э}} = m_{\text{Э}}/F$, и масса выделившегося вещества будет равной:

$$m = \frac{m_{\text{Э}} \cdot I \cdot \tau}{96500} (\text{г}),$$

где $m_{\text{э}}$ — эквивалентная масса вещества, выделившегося на электроде, (г/моль).

Если на электродах выделяются газообразные вещества, то объем выделившегося газа:

$$V_0 = V_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau / F,$$

где $V_{\text{э}}$ — эквивалентный объем газа.

Показателем эффективности использования электроэнергии при электролизе является выход по току (η):

$$\eta = \frac{m_{\text{ф}}}{m} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{ф}} \cdot 96500}{m_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{ф}}$ — фактически выделившаяся масса вещества, г;

m — теоретически возможная выделившаяся масса вещества, г.

Экспериментальная часть

Цель работы: ознакомиться с основными процессами электролиза с нерастворимыми и растворимыми электродами.

Опыт № 1

Электролиз водного раствора NaCl с нерастворимыми электродами

Опыт проводят на установке, схема которой показана на рис.2.

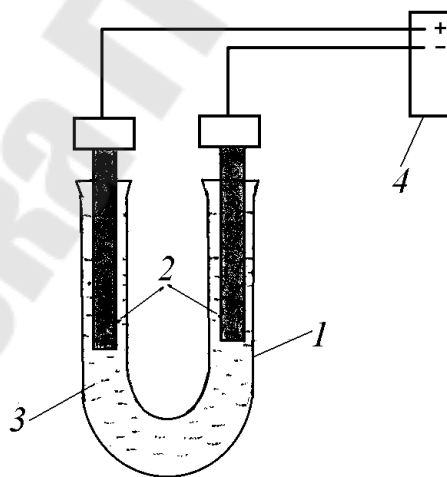


Рис. 2. Схема установки для электролиза.

1 — электролизер (U-образная трубка); 2 — графитовые электроды;

3 — раствор электролита; 4 — выпрямитель тока

В электролизер налейте до половины раствор NaCl, добавьте в анодное и катодное пространства по 2-3 капли индикатора (фенолфталеина). Вставьте в оба колена трубки графитовые электроды и присое-

дините их к выпрямителю. После этого включите выпрямитель в сеть и пропускайте ток в течение 5 минут. Отметьте изменение окраски в одном колене электролизера. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водного раствора NaCl. Что выделится на катоде и аноде? Объясните изменение окраски индикатора в катодном пространстве электролизера.

Опыт № 2

Электролиз водного раствора соли двухвалентной меди с нерастворимыми электродами

Заполните электролизер водным раствором CuSO₄. В оба колена электролизера опустите графитовые электроды и пропускайте постоянный ток в течение 8-10 минут. Наблюдайте появление на катоде налета меди. Что при этом выделяется на аноде? Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Омедненный катод оставьте для проведения опыта № 3.

Опыт № 3

Электролиз раствора сульфата меди с растворимым (медным) анодом

Присоедините графитовый электрод к отрицательному полюсу выпрямителя. Этот электрод является катодом. В качестве анода используйте омедненный угольный электрод предыдущего опыта. Присоедините его к положительному полюсу выпрямителя. Пропускайте ток в течение 8-10 минут. Что при этом наблюдается? Какие процессы протекают у анода и катода? Напишите уравнения реакций.

Контрольные вопросы

1. Что называется электролизом?
2. Сформулируйте 3 правила катодного восстановления и 2 правила анодного окисления электролиза с нерастворимыми электродами.
3. В чем отличие процессов электролиза с нерастворимыми и растворимыми электродами?
4. Составьте схемы электролиза с нерастворимыми электродами водных растворов следующих солей: NaNO₂, Na₂S, Ni(NO₃)₂, CoCl₂, HgCl₂, AgNO₃.
5. В какой последовательности будут выделяться на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы Fe²⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺?
6. Сущность и применение электролиза расплавов солей активных металлов.

Лабораторная работа № 11

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Теоретическая часть

Коррозией называется химическое или электрохимическое разрушение металлов и сплавов в результате их взаимодействия с окружающей средой. Коррозионными процессами являются ржавление железа на воздухе, разрушение подводных и подземных металлических конструкций и коммуникаций, разъедание металлов кислотами и т.д.

Коррозия протекает самопроизвольно, т.к. энергия, затраченная на получение металлов из природных соединений, накапливается в них как свободная энергия Гиббса (ΔG). Свободная энергия Гиббса делает металлы химически активными веществами, переходящими в результате взаимодействия с окружающей средой в состояние положительно заряженных ионов:

$Me - n\bar{e} = Me^{n+}$, (коррозионный процесс), $\Delta G < 0$.

В основе коррозионного разрушения металлов лежат сложные физико-химические процессы, протекающие на границе металла с внешней средой.

По характеру коррозионных разрушений металлов различают следующие виды коррозии: 1) равномерная, 2) пятнистая, 3) точечная, 4) межкристаллитная, 5) растрескивающая, 6) селективная (рис.1.).

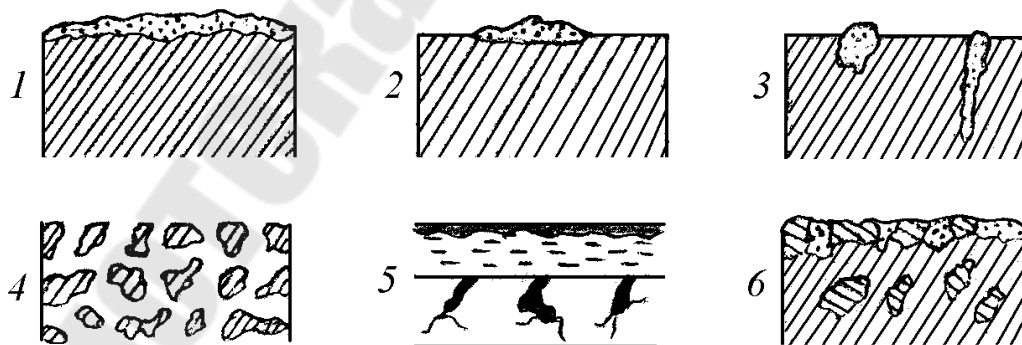
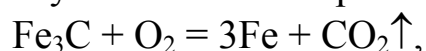


Рис.1

По механизму протекания различают два основных типа коррозии: 1) химическую, 2) электрохимическую.

Химическая коррозия

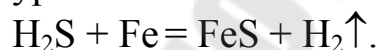
Химическая коррозия протекает в средах, не проводящих электрический ток, и может быть газовой или жидкостной. Химическая газовая коррозия вызывается действием на металл сухих газов: O_2 , H_2 , Cl_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 и т.д. Она протекает на сухой поверхности металла и особенно интенсивно при повышенной температуре. Химической газовой коррозии подвергаются электронагревательные устройства, лопасти турбин, котельные установки, арматура топок, печей и т.д. Скорость коррозии зависит от температуры и состава газовой среды, состояния поверхности металла (пыльная и шероховатая поверхность разрушается интенсивнее) и др. Например, газовая коррозия углеродистой стали при $300-600^{\circ}C$ сопровождается образованием пористого слоя окалина, состоящей из оксидов FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , которая не препятствует дальнейшему протеканию коррозии. В этом случае возможно протекание реакции обезуглероживания стали:



цементит

что приводит к потере прочности. Химической газовой коррозии в меньшей степени подвергаются алюминий, титан и хром, т.к. на поверхности этих металлов имеются очень плотные и эластичные оксидные пленки. Разрушение этих пленок может быть вызвано действием агрессивных ионов с очень малым радиусом, например, Cl^- .

Химическая жидкостная коррозия металлов протекает в жидких неэлектролитах: бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, жидких топливах (мазут, керосин, бензин, нефть) и т.д. Коррозия в неэлектролитах сводится к химической реакции металла с активным компонентом. Известно, например, что в нефти и продуктах ее перегонки содержится до 5% серы и ее соединений, активно взаимодействующих с металлами. Так, при химической жидкостной коррозии стали коррозионное разрушение может быть вызвано сероводородом по уравнению:



Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия металлов протекает в средах, проводящих электрический ток. Большинство коррозионных процессов носит электрохимический характер, например, коррозия металлов в атмосферных условиях, коррозия металлических конструкций, находящихся в земле, грунтовых водах, морской воде и т.д.

Основные условия возникновения электрохимической коррозии:

- 1) химическая неоднородность металла,
- 2) контакт различных металлов,
- 3) различный доступ кислорода к поверхности металла или сплава,
- 4) наличие неоднородных оксидных пленок, смазки и пыли на поверхности детали,
- 5) различные температуры, скорости движения электролита у поверхности металла.

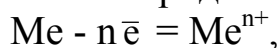
Различают следующие виды электрохимической коррозии:

- 1) гальванокоррозия;
- 2) электрокоррозия.

Гальванокоррозия

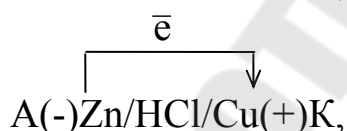
Гальванокоррозия возникает не только при контакте двух различных металлов в среде электролита (макрокоррозия), но и на различных участках одного и того же металла при наличии примесей (микрокоррозия). Согласно теории электрохимической коррозии, при соприкосновении двух металлов с раствором электролита или одного металла с примесями, на поверхности возникает макрогальванический элемент (макрогальванопара) или, соответственно множество микрогальванических элементов (микрогальванопар).

Металл или участки металла с более отрицательными значениями электродных потенциалов окажутся анодами и будут окисляться:

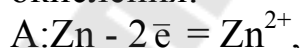


а на металлах (участках металла) с более положительными значениями электродных потенциалов, будет происходить восстановление окислителя из окружающей среды.

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии на примере контактной коррозии, возникающей в результате соприкосновения цинка и меди в растворе HCl. При таком контакте возникает гальванический элемент (гальванопара):



в котором анодом является цинк, т.к. его стандартный электродный потенциал равен - 0,76 В, а Cu + 0,34 В. На аноде происходит процесс окисления:



и цинк растворяется. Катодом является медь. На катоде в кислой среде происходит процесс восстановления ионов водорода:



В нейтральной и щелочной средах на катоде протекает процесс восстановления кислорода, растворенного в воде:

$\text{K:O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ (коррозия с кислородной деполяризацией).

Коррозия с кислородной деполяризацией - самый распространенный случай коррозии (в грунте, в атмосфере, в нейтральных солевых средах и т.д.).

Электрокоррозия

Электрокоррозия — это электрохимическая коррозия, возникающая под действием блуждающих токов. Источниками блуждающих токов могут быть все источники постоянного тока и все потребители (рельсовые пути трамвайных линий, силовые шины в электролизных цехах и т.д.) вследствие недостаточной их изоляции. Участки входа блуждающего тока в подземное сооружение (катоды) не разрушаются, на них происходит процесс восстановления растворенного в воде кислорода:

$\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$.

В местах выхода блуждающего тока (анодах) подземное сооружение разрушается:

$\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$.

Экспериментальная часть

Цель работы: ознакомиться с процессами, происходящими при электрохимической коррозии.

Опыт № 1

Образование микрогальванопар в кислой среде

Поместите в пробирку кусочек гранулированного цинка и прилейте 3-5 мл 2М. серной кислоты. Обратите внимание на медленное выделение водорода. Прилейте в пробирку несколько капель 0,5н.раствора сульфата меди. Что наблюдается? Составьте схему образующейся гальванопары и объясните наблюдаемые явления.

Опыт № 2

Коррозия при контакте различных металлов

Налейте в пробирку 5-6 мл 0,1н. серной кислоты и опустите в нее медную проволоку. Что наблюдается? Выньте медную проволоку из пробирки и поместите на ее место цинковую гранулу. Что наблюдаете? Через 2-3 минуты вновь опустите в пробирку медную проволоку таким образом, чтобы она соприкасалась с гранулой.

Объясните наблюдаемые явления и составьте схему образующейся гальванопары.

Опыт № 3

Коррозия железа в нейтральной среде при участии кислорода

В плоскодонную колбу на 25-50 мл поместите обезжиренные ацетоном и промытые дистиллированной водой чугунные или стальные опилки и смочите их 3%-ным раствором хлорида натрия. Колбу закройте резиновой пробкой с изогнутой вниз стеклянной трубкой, свободный конец которой погрузите в стакан с дистиллированной водой (рис.2.)

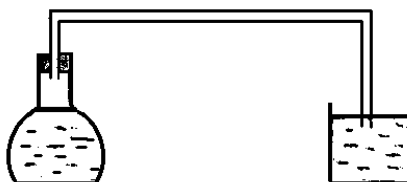


Рис. 2

Через некоторое время отмечается подъем воды в трубке. Почему это происходит? Составьте уравнения происходящих коррозионных процессов. Чем данный процесс отличается от коррозии железа в кислой среде? Как в этом случае среда влияет на коррозию?

Опыт № 4

Коррозия стали

Очистите стальную пластинку наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой и осушите фильтровальной бумагой. Затем на пластинку нанесите одну каплю реактива, полученного при смешивании 5мл 3%-ного раствора хлорида натрия, 0,5мл 0,5н. раствора гексацианоферрата калия $K_3[Fe(CN)_6]$ и 2-3 капли 0,1%-ного раствора фенолфталеина. Наблюдайте появление синего окрашивания в центре капли и малинового окрашивания по ее окружности. Объясните наблюдаемые явления и составьте схему образующейся гальванопары.

Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия металлов? Какие виды коррозии Вы знаете?
2. Как будет протекать коррозия железа в кислой среде:
 - а) частично покрытого медью;
 - б) частично покрытого цинком?
3. Какие процессы протекают на поверхности стального листа во влажном воздухе?
4. Какому виду коррозии подвергается стальная деталь с медными заклепками на воздухе?

Лабораторная работа № 12

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Теоретическая часть

Меры борьбы с коррозией — актуальная задача современной техники. Главное внимание в борьбе с наиболее распространенным видом коррозии — электрохимической — направлено на то, чтобы исключить возникновение макро- и микрогальванических пар.

Основными методами защиты металлов от коррозии являются:

1. Защитные покрытия

Они, в свою очередь, подразделяются на три вида:

а) химические — это искусственно создаваемые пленки различного состава (оксидирование, фосфатирование, цементация, азотирование, цианирование и т.д.);

б) неметаллические — краски, лаки, эмали, покрытие полимерными материалами;

в) металлические — бывают анодные и катодные в зависимости от химической природы металлов.

Если покрытие осуществляют металлом, имеющим меньшее значение стандартного электродного потенциала $E_{Me/Me^{n+}}^0$, чем покрываемый металл, то покрытие называется **анодным** (например, оцинкованное железо). При нарушении целостности этого покрытия в присутствии электролита (атмосферная влага, кислоты, соли и т.д.) образуется гальванопара, в которой роль анода играет металл с меньшим значением $E_{Me/Me^{n+}}^0$, т.е. цинк. В результате покрытие будет разрушаться, а основной металл (железо) остается защищенным до тех пор, пока не будет разрушен весь защитный слой.

Если же металл покрытия имеет большее значение $E_{Me/Me^{n+}}^0$, чем основной металл (т.е. более активный металл покрывают менее активным), то покрытие называют **катодным** (например, луженое железо). При нарушении целостности покрытия разрушается защищаемый металл (железо), а металл покрытия (олово) остается неизменным.

2. Воздействие на среду с целью снижения ее коррозионной активности

Обработку коррозионной среды проводят, в основном, введением специальных веществ, замедляющих коррозию (ингибиторов). По характеру защитного действия ингибиторы подразделяются на анодные, катодные и органические. **Анодные ингибиторы** — это вещества, являющиеся окислителями (хроматы, дихроматы, нитриты). Они образуют на анодной поверхности металла или сплава пассивные оксидные пленки ($\delta \sim 0,1 \text{ мкм}$) и уменьшают скорость его растворения. К **катодным ингибиторам** относятся вещества, тормозящие отдельные стадии катодного процесса. Они либо снижают концентрацию кислорода в растворе (например, Na_2SO_3), либо сокращают поверхность катодных участков (например, ZnSO_4 , ZnCl_2 ,) за счет образования нерастворимых гидроксидов $\text{Zn}(\text{OH})_2$, которые, осаждаясь на поверхности металла, изолируют катодные участки.

Органические ингибиторы (альдегиды, аминосоединения и т.д.) адсорбируются на катодных и анодных участках металла, тем самым изолируя их активную поверхность.

3. Изменение состава или структуры металла

С одной стороны, применение чистых металлов предотвращает образование гальванических пар и замедляет коррозию. С другой стороны, легирующие добавки (Ni, Cr, Ti, V и др.) могут существенно повысить коррозионную стойкость металлов. Например, сталь содержащая 0,12%С, 18%Cr, 10%Ni и до 1,5%Ti становится нержавеющей (сталь 12Х18Н10Т).

4. Электрохимическая защита

а) Протекторная защита (рис.1.).

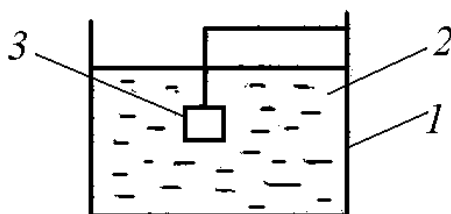


Рис. 1.

- 1 — защищаемое сооружение,
- 2 — коррозионная среда,
- 3 — анодный протектор.

К защищаемому сооружению присоединяют более активный в данной среде металл, который выполняет роль анодного протектора и испытывает разрушение, а защищаемый объект (катод) остается неизменным. Протектор периодически возобновляется. Этот метод применяют для защиты от коррозии лопастей турбин, подводных частей кораблей, химической аппаратуры и др.

б) Катодная электрозащита (рис.2.).

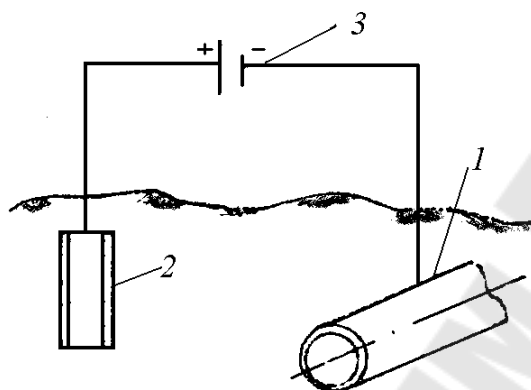


Рис. 2.

Схема катодной электрозащиты:

- 1 — защищаемое сооружение,
- 2 — ненужный металл (анод),
- 3 — источник постоянного тока.

Защищаемое металлическое сооружение присоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а к положительному полюсу — кусок ненужного металла. Металл сооружения, получая электроны от внешнего источника, становится катодом и, следовательно, не разрушается. Разрушению подвергается кусок ненужного металла (анод), отдающий электроны внешнему источнику тока. Катодную электрозащиту обычно применяют для защиты сооружений из черных металлов, находящихся в нейтральных средах, содержащих кислород (подземные трубопроводы, опоры ЛЭП и др.).

в) Анодная электрозащита.

Защищаемый объект подключают к положительному полюсу источника постоянного тока, т.е. искусственно делают анодом. Растворение защищаемого металла сначала увеличивается, но затем при достижении определенного значения потенциала наступает пассивное состояние вследствие образования защитной оксидной пленки (если среда не содержит депассиваторов). Для поддержания в последующем пассивного состояния требуется незначительная плотность анодного тока.

5. Создание рациональных конструкций

Эффективным методом борьбы с коррозией является рациональное конструирование металлических сооружений, в которых до минимума сведены неблагоприятные в коррозионном отношении контакты металлов и воздействия иных вызывающих коррозию факторов (скопление грязи, влаги, неоднородной оксидной пленки на поверхности металла).

Экспериментальная часть

Цель работы: ознакомиться с некоторыми способами защиты металлов от коррозии.

Опыт № 1

Анодное и катодное покрытия

В два стакана емкостью 50 мл налейте по 10 мл 3%-ного раствора хлорида натрия и добавьте по 5-6 капель раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В один стакан опустите пластинку оцинкованного железа, а в другой — пластинку луженого железа, предварительно сделав на их поверхности в отдельных местах глубокие царапины. Что наблюдается? Какой образец быстрее подвергается коррозии?

Объясните результаты опыта, составьте схему действия образующихся коррозионных гальванических пар.

Опыт № 2

Протекторная защита

В два стакана емкостью 50 мл налейте по 10 мл 0,2 - 0,4 н. раствора уксусной кислоты и добавьте по 5-6 капель KI. В один стакан поместите образцы цинка и свинца в контакте друг с другом, а в другой стакан - один свинец. Где быстрее появится золотисто-желтое окрашивание, обусловленное образованием иодида свинца? Объясните результаты опыта. Составьте схему действия образующейся гальванопары.

Опыт № 3

Катодная электрозащита

Налейте в прибор для электролиза (см. лаб. раб. № 10) 3% раствор хлорида натрия и добавьте 8-10 капель раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Угольный электрод (анод) подключите к положительному полюсу источника постоянного тока. В качестве катода используйте стальной (нелегированный) стержень, который соедините с отрицательным полюсом источника. Пропускайте электрический ток. Для сравнения другой такой же образец опустите в стакан емкостью 200 мл, куда предвари-

тельно налейте 50 мл того же электролита и добавьте 5-6 капель раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Что наблюдается? Где быстрее развивается коррозия? Объясните результаты.

Опыт № 4

Применение ингибиторов

В три пробирки налейте по 5 мл 1н.раствора соляной кислоты. В одну из них поместите кусочек цинка, в другую - железные стружки, в третью - гранулу алюминия. Если реакция протекает медленно, пробирки подогрейте. Когда выделение водорода станет интенсивным, добавьте в каждую из пробирок немного уротропина. Какой наблюдается эффект? Во всех ли случаях уротропин является активным ингибитором?

Контрольные вопросы

1. Какие существуют методы защиты от коррозии? Охарактеризуйте каждый из них.
2. Что такое анодное и катодное покрытие? Приведите примеры.
3. Что такое ингибиторы? В каких случаях их применяют?
4. Приведите примеры электрохимической защиты в промышленности.
5. В каком случае коррозия железа протекает интенсивнее:
 - а) луженого;
 - б) оцинкованного?Составьте схемы работы гальванопар.

Лабораторная работа № 13

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическая часть

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — это вещества, молекулярная масса которых составляет более 10000 атомных единиц массы (а.е.м.). Для ряда веществ молекулярная масса исчисляется миллионами и даже десятками миллионов а.е.м. (например, белки). Такие большие молекулы называются **макромолекулами**.

ВМС образуются в результате многократного соединения между собой низкомолекулярных исходных веществ, называемых **мономерами**, поэтому часто ВМС называют **полимерами**.

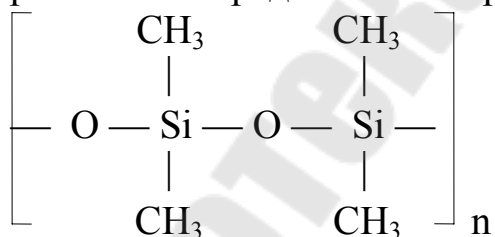
Полимеры — это ВМС, макромолекулы которых состоят из повторяющихся звеньев, соединенных между собой химическими связями.

Полимеры подразделяются на следующие типы:

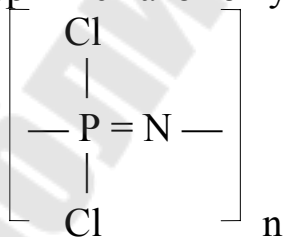
1. Органические (эти полимеры содержат атомы углерода в основной и боковых цепях):

- природные (белки, крахмал, каучук, целлюлоза и др.),
- синтетические (полиэтилен, капрон, полистирол и т.д.),
- природные модифицированные, т.е. получаемые из природных полимеров путем их химической обработки (например, ацетилцеллюлоза).

2. Элементоорганические. Эти полимеры содержат в основной цепи атомы не углерода, а других элементов, но в боковых цепях — органические радикалы. Например, силиконовый каучук:



3. Неорганические. В составе макромолекул этих ВМС не содержится атомов углерода. Например, полифосфонитрилхлорид:



Количество звеньев, входящих в молекулу полимера, оценивают **коэффициентом полимеризации** (n),

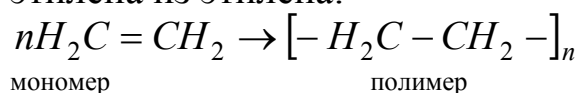
$$n = M_{\text{полимера}} / M_{\text{мономера}}$$

Коэффициент полимеризации зависит от условий синтеза и может меняться в широких пределах.

Полимеры, в основном, получают двумя способами — полимеризацией и поликонденсацией.

Полимеризация

Полимеризацией называется реакция соединения молекул мономера, не сопровождающаяся выделением побочных продуктов. Поэтому элементарный состав мономеров и получаемого полимера одинаков. Примером реакции полимеризации является образование полиэтилена из этилена:



Полимеризация может осуществляться путем раскрытия двойных и тройных связей ненасыщенных соединений, а также за счет размыкания различных гетероциклов.

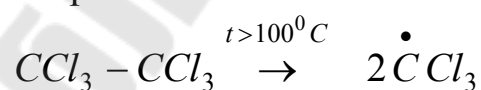
В зависимости от характера активных центров, инициирующих цепной процесс, различают радикальную и ионную полимеризацию. В качестве примера приведем механизм радикальной полимеризации.

При радикальной полимеризации активными центрами являются свободные радикалы. В зависимости от способа их образования различают термическую, фотохимическую, радиационную, а также химически инициированную полимеризацию.

Наибольшее распространение имеет химически инициированная полимеризация, протекающая в присутствии химических инициаторов — соединений, легко распадающихся в условиях реакции с образованием свободных радикалов (атомных групп, имеющих неспаренный электрон и обладающих вследствие этого высокой реакционной способностью).

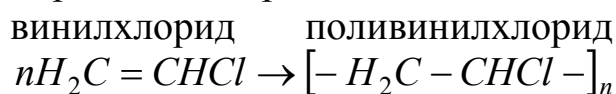
Инициаторами могут быть:

1) Соединения с ослабленной C — C связью, например, гексахлорэтан:



Применяют в строительстве, электро- и радиотехнике, для изготовления товаров народного потребления и т.д.

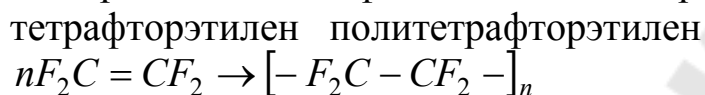
4. Полихлорвинил (поливинилхлорид) — образуется при полимеризации хлорзамещенного этилена — хлорвинила:



Применяют для изготовления труб и сосудов в химической промышленности, в производстве линолеума, искусственных кож и т.д.

Большое количество поливинилхлорида используется в строительстве для изготовления дверей, окон, сайдинга (вагонка). Из поливинилхлорида изготавливают электротехнические изделия, например, электрокороба для монтажа электрических проводов, а также предметы медицинского назначения (капельницы и т.д.)

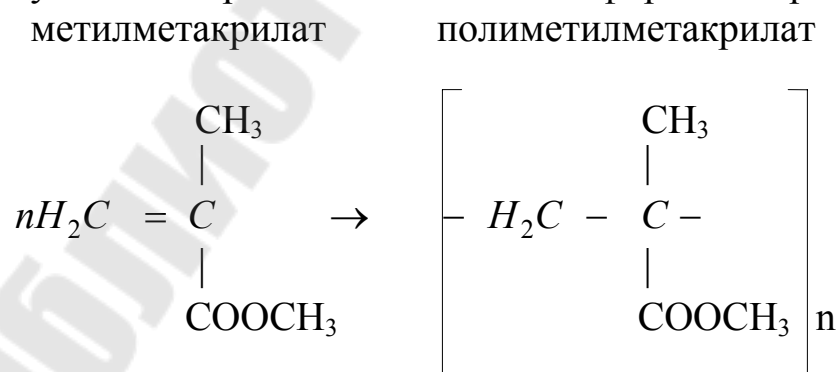
5. Политетрафторэтилен (фторопласт - 4, тефлон). Сырьем для производства тефлона является тетрафторэтилен:



Фторопласт—4 обладает абсолютной химической стойкостью (превышающей стойкость золота и платины), негорюч, обладает высокими диэлектрическими свойствами. Может быть использован при температуре от $-70^{\circ}C$ до $+250^{\circ}C$.

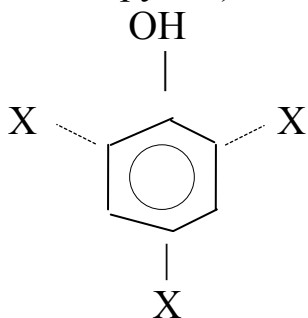
Широко применяется в радио- и электротехнике в качестве изоляционного материала для проводов, кабелей, конденсаторов; в химической промышленности — для изготовления труб, сифонов. Полимер используется в автомобильной, авиационной и космической технике. Политетрафторэтилен применяется в медицине для изготовления протезов различных органов человека (сердечного клапана, кровеносных сосудов и др.).

6. Полиметилметакрилат (оргстекло, плексиглас) — это продукт полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты:

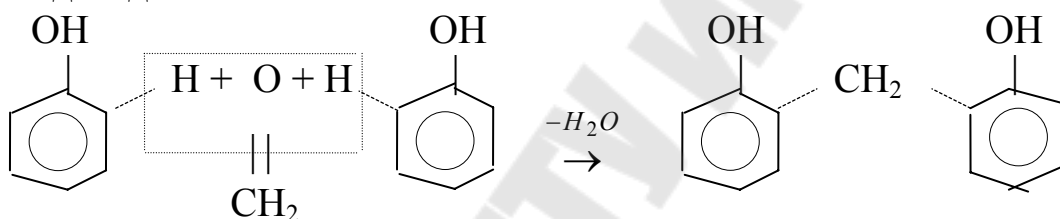


Трехмерная поликонденсация

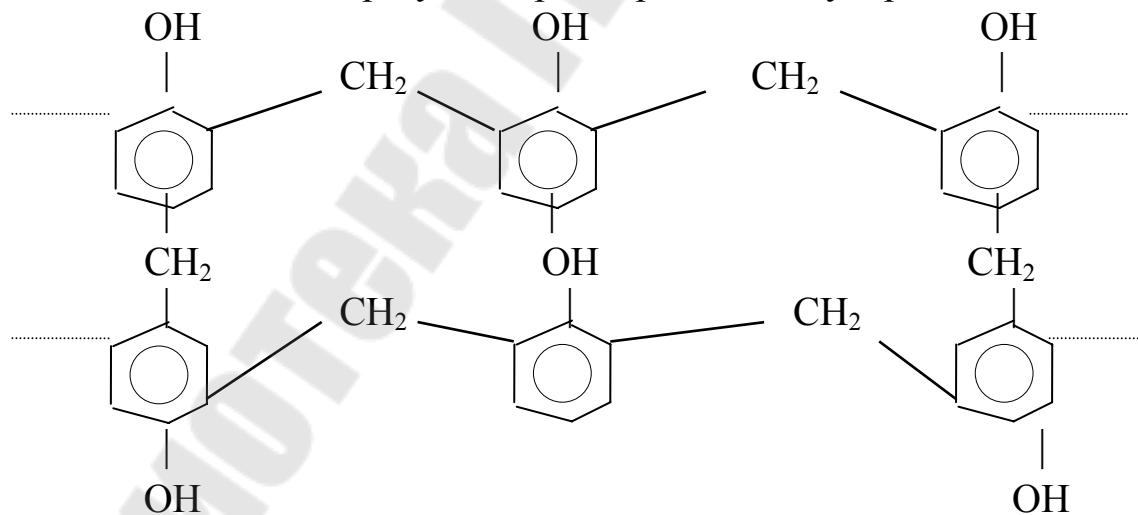
Это поликонденсация, в которой участвуют мономеры с тремя и более функциональными группами, приводящая к образованию трехмерных сетчатых структур. Например, фенол является трифункциональным соединением, так как в его молекуле имеются три реакционноспособных атома водорода (находящиеся в орто- и пара-положениях к ОН группе).



При реакции фенола с формальдегидом образуются фенолформальдегидные смолы:



В конечном счете образуется трехмерная молекулярная сетка:



Основные полимеры, получаемые поликонденсацией

1. **Нейлон** (перлон, анид) — получают поликонденсацией двухосновной адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:

б) резольные смолы — терморезистивны (т.е. при нагревании не плавятся, а разлагаются), растворимы в органических растворителях, при нагревании переходят в неплавкое и нерастворимое состояние (резит).

Фенолформальдегидные смолы обладают высокими электроизоляционными свойствами, химической стойкостью, прочностью; широко применяются в химической промышленности, строительстве, во многих отраслях машиностроения. Из этих смол готовят ценные пластические массы — фенопласты.

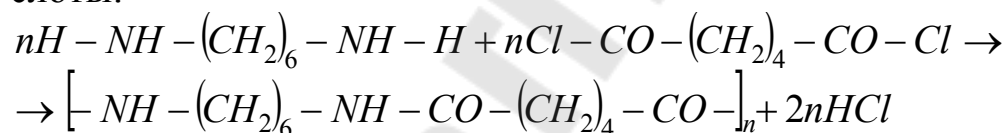
Экспериментальная часть

Цель работы: ознакомиться с основными типами высокомолекулярных соединений. Экспериментально осуществить синтез некоторых полимеров. Научиться распознавать наиболее часто применяемые полимеры.

Опыт № 1

Синтез полиамида- 6,6 методом межфазной поликонденсации

Для синтеза можно использовать быстропротекающую реакцию между гексаметилендиамином и дихлорангидридом адипиновой кислоты:



полиамид – 6,6 (нейлон)

(цифра 6,6 указывает на число атомов углерода в исходных продуктах: в адипиновой кислоте и гексаметилендиамина содержится по шести атомов углерода).

В химический стакан емкостью 50 мл налейте 20 мл 2,5%-ного раствора дихлорангидрида адипиновой кислоты в бензоле, после чего осторожно прилейте 20мл 5%-ного раствора гексаметилендиамина, содержащего 0,3г едкого натра. Образующуюся на поверхности раздела фаз пленку подхватите деревянной палочкой и вытягивайте в виде непрерывной нити.

Полученный полимер промойте в ацетоне и высушите в термостате при 100⁰С. Полиамид плавится при 220⁰С. Для чего в этом процессе используется едкий натр?

Опыт № 2

Получение новолачной смолы из фенола и формальдегида

В пробирку поместите 2 г фенола (при обращении с фенолом будьте осторожны, т.к. при попадании его на кожу возможен ожог !) и прилейте 2 мл 40%-ного раствора формалина. Пробирку закройте резиновой пробкой со вставленной стеклянной трубкой длиной 20-30 см, которая выполняет роль обратного холодильника. Смесь нагревайте до полного растворения фенола, а затем добавьте 2-3 капли концентрированной соляной кислоты и продолжайте нагревать до тех пор, пока реакционная масса не расслоится. Нижний слой состоит из новолачной смолы. Верхний слой слейте, пробирку погрузите в кипящую водяную баню (сняв предварительно пробку с трубкой) и в течение 15 минут сушите образовавшуюся смолу, после чего вылейте ее в фарфоровую чашку или на стекло, где она затвердевает. Оставшуюся в пробирке смолу растворите в 5-6 мл ацетона ("лак"). Полученным лаком с помощью кисточки покройте небольшую поверхность металла или дерева.

Опыт № 3

Распознавание высокомолекулярных соединений (под тягой !)

а) Распознавание поливинилхлорида (ПВХ). Нагрейте в пробирке кусочек ПВХ и заметьте вначале его размягчение, а затем разложение с выделением хлороводорода. В последнем убедитесь, если поднесете к отверстию пробирки палочку, смоченную раствором аммиака. Наблюдайте образование белого дыма хлорида аммония. Проверьте кислый характер летучих продуктов разложения лакмусовой бумажкой.

Сильно нагрейте медную проволоку в пламени спиртовки, затем прижмите ее к образцу ПВХ и снова внесите в пламя. Наблюдайте зеленую окраску пламени. При нагревании проволоки на ее поверхности образуется оксид меди, реагирующий с выделяющимся из ПВХ хлороводородом с образованием дихлорида меди CuCl_2 и воды. Зеленая окраска пламени обусловлена дихлоридом меди.

б) Распознавание капрона. Внесите в пламя спиртовки кусочек капрона. Обратите внимание на характер горения, запах. Расплавьте капрон, поднесите к нему пламя спички и попробуйте вытянуть из капрона тонкие нити с помощью иглы или булавки. Возможность получать из расплавленного капрона нити резко отличает его от других пластмасс.

в) Распознавание лавсана. Внесите в пламя спиртовки кусочек лавсана. Наблюдайте его плавление ($250-265^{\circ}\text{C}$), затем появление коптящего пламени и образования осадка темного цвета. Налейте в две пробирки по 1-2 мл концентрированных серной кислоты и едкого натра и поместите в каждую по кусочку лавсана. На холоду лавсан устойчив к действию концентрированных кислот и щелочей. Осторожно нагрейте пробирки. Наблюдайте растворение лавсана.

Контрольные вопросы

1. Основные типы высокомолекулярных соединений.
2. Полимеризация, ее типы и их характеристика.
3. Основные полимеры, получаемые полимеризацией.
4. Поликонденсация, ее типы и их характеристика.
5. Основные полимеры, получаемые поликонденсацией.

Список литературы

1. Коровин Н.В. Общая химия. - М.: Высшая шк., 2003.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия.- М.: Высшая шк.,1998.
3. Суворов А.В., Никольский А.В. Общая химия. - Спб.: "Химия", 1995.
4. Общая химия / Под ред. Е.М. Соколовской. - М.: изд. МГУ, 1990.
5. Глинка Н.Л. "Общая химия", 1988.
6. Коровин Н.В., Мичулина Э.М., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии. - М.: Высш.шк., 1998.
7. Романцева Л.М., Лещинская З.М., Суханова В.А Сборник задач и упражнений по общей химии.- М.: Высш.шк., 1991.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии, Ленинград "Химия", 1998.

Приложения

Таблица 1.

**Давление насыщенного водяного пара (мм рт.ст.)
при разных температурах (°С)**

Температура	Давление	Температура	Давление	Температура	Давление
10	9,21	17	14,53	24	22,38
11	9,84	18	15,48	25	23,76
12	10,52	19	16,48	26	25,21
13	11,23	20	17,54	27	26,74
14	11,99	21	18,65	28	28,35
15	12,79	22	19,83	29	30,04
16	13,63	23	21,07	30	31,82

Таблица 2.

Плотность водных растворов $K_2Cr_2O_7$

Концентрация растворов $K_2Cr_2O_7$, %	Плотность, г / см ³	Концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$, %	Плотность, г / см ³
1	1,005	6	1,041
2	1,012	7	1,048
3	1,019	8	1,055
4	1,026	9	1,063
5	1,034	10	1,071

Таблица 3.

Плотность растворов соляной кислоты

Концентрация, %	Плотность, г / см ³	Концентрация, %	Плотность, г / см ³
2	1,009	22	1,110
4	1,019	24	1,121
6	1,029	26	1,132
8	1,039	28	1,142
10	1,049	30	1,152
12	1,059	32	1,163
14	1,069	34	1,173
16	1,079	36	1,183
18	1,083	38	1,194
20	1,100		

Таблица 4.

Стандартные электродные потенциалы металлов

МЕТАЛЛ	ЭЛЕКТРОДНАЯ РЕАКЦИЯ	СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, В
Литий	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	— 3,02
Рубидий	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	— 2,99
Калий	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	— 2,92
Барий	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	— 2,90
Стронций	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	— 2,89
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	— 2,87
Натрий	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	— 2,71
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	— 2,37
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	— 1,85
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	— 1,66
Титан	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	— 1,63
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	— 1,18
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	— 0,76
Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	— 0,74
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	— 0,44
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	— 0,40
Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	— 0,28
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	— 0,25
Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	— 0,14
Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	— 0,13
Водород	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,22
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,34
Серебро	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,80
Палладий	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	+ 0,83
Ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,85
Платина	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+ 1,2
Золото	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,50

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

КАТИОН АНИОН	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	—	Н	?	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	?	?	
HSO ₃ ⁻	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	Н	Р	Р	
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	Р	М	?	?	М	?	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO ₄ ²⁻	Р	?	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	?	Н	?	?	?	?	Н	?	?	?	М	Н	?
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	Н	Н	Н	Н	Н	?	Н	?	Н	
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	Р	?	?
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	?	?	?	Н	Н	?	?	Н	?	?

Р — растворяется (>1 г на 100 г H₂O);
 М — мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O);
 Н — не растворяется;
 — — в водной среде распадается;
 ? — нет достоверных сведений о существовании соединений.

Содержание

1. Введение	3
2. Лабораторная работа № 1 Окислительно-восстановительные реакции	4
3. Лабораторная работа № 2 Отношение металлов к воде, кислотам и щелочам	10
4. Лабораторная работа № 3 Определение эквивалентной массы металла	17
5. Лабораторная работа № 4 Комплексные соединения	26
6. Лабораторная работа № 5 Определение теплоты гидратации соли	32
7. Лабораторная работа № 6 Скорость химических реакций, химическое равновесие	39
8. Лабораторная работа № 7 Растворы	48
9. Лабораторная работа № 8 Жесткость воды	56
10. Лабораторная работа № 9 Гальванические элементы	62
11. Лабораторная работа № 10 Электролиз	72
12. Лабораторная работа № 11 Коррозия металлов	79
13. Лабораторная работа № 12 Защита металлов от коррозии	84
14. Лабораторная работа № 13 Высокомолекулярные соединения	89
15. Список литературы	98
16. Приложения	99

Русов Владимир Павлович
Кенько Лариса Алексеевна
Дервояд Нинель Александровна и др.

ХИМИЯ
Лабораторный практикум
по одноименному курсу
для студентов нехимических специальностей
дневной формы обучения

Подписано в печать 31.12.08.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Ризография. Усл. печ. л. 6,04. Уч.-изд. л. 5,84.

Изд. № 65.

E-mail: ic@gstu.gomel.by

<http://www.gstu.gomel.by>

Отпечатано на цифровом дуплекаторе
с макета оригинала авторского для внутреннего использования.

Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого».

ЛИ № 02330/0131916 от 30.04.2004 г.

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.