

УДК 54(07)
ББК 24
Ц 59

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Майкопский государственный технологический университет»
в поселке Яблоновском**

Кафедра экономических, гуманитарных и естественнонаучных дисциплин

С.М. ЦИКУНИБ

Методические указания

по выполнению лабораторных работ по дисциплине

«Химия»

для студентов всех форм обучения по направлениям подготовки:
21.03.01 – «Нефтегазовое дело»; 23.03.01 – «Технология транспортных процессов» и
специальностей: 20.05.01 – «Пожарная безопасность»;
38.05.02- «Таможенное дело».

п. Яблоновский
2015

Рецензенты:

Амбарцумян Л.И. к.х.н., доцент кафедры торговли и общественного питания, Краснодарский филиала ФБГОУ ВО «РЭУ» им. Г.В.Плеханова

Балашова И.Ю. Заместитель директора по УВР филиала ФБГОУ ВО «МГТУ» в п. Яблоновском, к.э.н., доцент.

Составитель – к.т.н., доцент **Цикуниб С.М.**

Методические указания по выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химия» для студентов всех форм обучения по направлениям подготовки 21.03.01 – «Нефтегазовое дело»; 23.03.01 – «Технология транспортных процессов» и специальностей: 20.05.01 – «Пожарная безопасность»; 38.05.02-«Таможенное дело».: Цикуниб С.М. Майкоп.гос. технол. ун-т. Кафедра экономических, гуманитарных и естественнонаучных дисциплин – пос. Яблоновский: Изд. Филиал Майкоп.гос. технол. ун-т в пос. Яблоновском, 2015. Режим доступа: <http://mkgtu.ru>.

Цель методических указаний - оказать учебно-методическую помощь бакалаврам и специалистам, для повышения качества усвоения учебного материала и формирования устойчивых компетенций по дисциплине «Химия».

Печатается по решению научно-методических комиссий по направлениям подготовки 21.03.01 – «Нефтегазовое дело»; 23.03.01 – «Технология транспортных процессов» и специальностей: 20.05.01 – «Пожарная безопасность»; 38.05.02- «Таможенное дело» филиала ФБГОУ ВО «МГТУ» в поселке Яблоновском, протокол от 28.08.2015 № 1.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ.....	5
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. ИЗУЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	7
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. КЛАССЫ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.....	15
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ.....	22
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	31
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	36
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ.....	46
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	55
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ.....	63
ЛИТЕРАТУРА.....	71

ВВЕДЕНИЕ

Изучение химии как одной из фундаментальных естественных наук необходимо для формирования научного мировоззрения, для развития образного мышления, творческого роста будущих специалистов.

Важную роль играет химия в жизни каждого человека, в его практической деятельности. Еще в 1751 г. М.В. Ломоносов в своем знаменитом «Слове о пользе химии» писал: «Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие. Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся – везде обращаются перед очами нашими успехи ее применения». Особенно велико значение науки о веществе в технике, развитие которой немыслимо без понимания процессов превращения веществ. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяет как совершенствовать существующие, так и создавать новые процессы, машины, установки и приборы.

Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов (сверхчистых, сверхтвердых, сверхпроводящих и т. п.) непосредственно связано с химическими реакциями. Возросла роль химии в развитии электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автоматики и вычислительной техники.

Понимание законов химии и их использование исключительно важно при решении проблемы повышения эффективности производства и качества продукции, так как ухудшение качества и надежности продукции во многих случаях вызывается нежелательными химическими процессами, например, коррозией металлов, старением полимеров и т. п. Изучение механизмов химических реакций позволяет выбрать рациональные методы охраны окружающей среды.

Химия – это наука, изучающая вещества и процессы их превращения, сопровождающиеся изменением состава и строения. В химическом процессе происходит перегруппировка атомов, разрыв химических связей в исходных веществах и образование химических связей в продуктах реакции. В результате химических реакций происходит превращение химической энергии в теплоту, свет и пр.

Язык химии – формулы вещества и уравнения химических реакций. В формуле вещества закодирована информация о составе, структуре, реакционной способности этого вещества. Из уравнения реакции можно получить информацию о химическом процессе и его параметрах. Научиться расшифровывать эту информацию – важная задача изучения курса химии.

Современная химия представляет собой систему отдельных научных дисциплин: общей, неорганической, аналитической, органической, физической, коллоидной, биохимии, геохимии, космохимии, электрохимии и т. д.

Основой химической науки являются атомно-молекулярное учение, закон сохранения материи, периодический закон и теория строения вещества, учение о химическом процессе.

Получение полноценных знаний по химии должно основываться на конкретном представлении об изучаемых веществах и их превращениях, чему в значительной мере должно способствовать серьезное и самостоятельное выполнение лабораторных работ и решение задач и упражнений.

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Студент допускается к выполнению лабораторной работы при наличии подготовленного лабораторного журнала, включающего название лабораторной работы, цель, краткие теоретические сведения, практическую часть (название опытов, таблицы и пр.).

Студент, не подготовившийся к выполнению лабораторной работы заранее, готовится к ней во время занятия и отрабатывает пропущенную работу во внеурочное время. В таком случае оценка в баллах при защите лабораторной работы снижается.

Лабораторный практикум считается выполненным, если студент отработал и защитил все лабораторные работы.

С самого начала студент должен приучить себя к аккуратности, работать в лаборатории следует без лишней торопливости, соблюдать тишину и порядок на лабораторном столе.

Необходимо внимательно следить за ходом опыта, отмечая и записывая в лабораторный журнал все наблюдения (изменение окраски растворов, выпадение и растворение осадков, изменение температуры и т.д.). Отмеченные наблюдения, как правило, составляют основу выводов о результате исследуемого процесса, реакции.

Для проведения опыта не следует расходовать реактивов больше требуемого по методике количества. Если же случайно взяли избыток реактива, то эти излишки следует отправить в отходы во избежание загрязнения реактива. Нельзя путать пробки от капельных пипеток и реактивных склянок.

Работы с вредными, дурно пахнущими веществами, концентрированными кислотами и щелочами надо проводить осторожно и только в вытяжном шкафу при включенной вытяжке. Пролитую кислоту или раствор щело-

чи нейтрализуют, затем смывают струей воды из водопроводного крана, после чего приводят в порядок рабочее место.

Попавшую на тело кислоту или щелочь нужно быстро смыть струей воды, затем с помощью лаборанта обработать пораженное место специальными растворами, имеющимися в каждой лаборатории в доступном месте.

При порезах стеклом необходимо удалить из раны осколки стекла, смыть кровь 2 %-м раствором перманганата калия, смазать края раны йодом и забинтовать. При раздражении дыхательных путей удушливыми газами следует вывести пострадавшего на свежий воздух.

При всех несчастных случаях необходимо немедленно обратиться к лаборанту или преподавателю.

Отработанные растворы кислот и щелочей следует сливать в специальные банки для отходов, находящиеся в вытяжном шкафу.

Самостоятельно, без указания на то преподавателя, проводить дополнительные опыты не разрешается.

Запрещается принимать пищу в лаборатории.

По окончании работы необходимо вымыть использованную посуду, руки, а приведенное в порядок рабочее место сдать дежурному лаборанту.

ПРИМЕЧАНИЕ. Лабораторные работы зачитывается после защиты и выполнения тестовых заданий, которые необходимо получить у преподавателя.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1.

ИЗУЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Цель работы

Ознакомление с Периодической таблицей химических элементов.

Научиться определять характеристику элемента по таблице.

Краткие теоретические сведения

В основу построения таблицы Периодической системы химических элементов положен Периодический закон Д.И.Менделеева (1 марта 1869г):

Свойства химических элементов и образованных ими веществ находятся в периодической зависимости от их относительных атомных масс.

В основу построения таблицы лежат два основных признака: величина атомной массы и свойства. Д.И.Менделеев обнаружил, что свойства элементов изменяются в пределах определенных их совокупностей линейно (монотонно возрастают или убывают), а затем повторяются периодически, то есть через определенное число элементов встречаются сходные. Периодический закон и Периодическая система имеют периодические закономерности: горизонтальную (по периодам) периодичность, вертикальную (по группам) и диагональную.

Периоды делятся на малые и большие (ряды). Группы делятся на главную и побочную. Период - это горизонтальный ряд химических элементов, расположенных по возрастанию порядкового номера, начинаются щелочным металлом и заканчивается инертным газом; слева направо в периодах нарастают неметаллические свойства, что связано с нарастанием числа электронов на последнем слое в атоме, а значит, по способности их присоединять электроны. Группа - вертикальная группировка элементов, в которой один под другими размещены сходные между собой элементы. Группа делится на главную и побочную подгруппы.

Группа (главная подгруппа) – вертикальный ряд химических элементов, где сверху вниз нарастают металлические свойства, что связано с нарастанием числа электронных слоев в атоме, а значит со способностью отдавать электроны.

В главную подгруппу входят химические элементы только больших периодов.

В побочную подгруппу входят химические элементы только больших периодов.

Номер периода показывает число электронных слоев.

Номер группы показывает высшую валентность элементов и число электронов на последнем слое.

Порядковый номер элемента показывает заряд ядра и число электронов в атоме.

Под **диагональной** периодичностью понимают повторяемость сходства химических свойств и соединений элементов, расположенных по диагонали друг от друга в Периодической системе.

Сходство в свойствах между простыми веществами и соединениями, образованными химическими элементами, расположенными по диагонали, объясняется тем, что нарастание неметаллических свойств в периодах слева направо приблизительно уравнивается эффектом увеличения металлических свойств в группах сверху вниз.

Например, Li похож на Mg во всем, что отличает его от Na.

Аналогично B больше напоминает Si, чем Al.

Лучше всего диагональную периодичность свойств неметаллов характеризует хорошо известная диагональ B-Si-As-Te-At, которая условно делит элементы на металлы и неметаллы.

2. Характеристика химического элемента по Периодической таблице Д.И. Менделеева.

2.1 порядковый номер, название элемента, химический знак

2.2 металл или неметалл

2.3 относительная атомная масса

2.4 номер периода (малый или большой)

2.5 номер группы, подгруппа (главная или побочная)

2.6 электронная схема, электронная формула, графическая формула наружного электронного слоя

2.7 формула высшего оксида

2.8 формула водородного соединения неметалла

2.9 сравнение металлических или неметаллических свойств по периоду и по подгруппе.

Контрольные вопросы:

1. Современная формулировка Периодического закона.

2. Дать характеристику двум диагоналям:

Al-Ge-Sb и Zn-Ln-Pb.

3. Почему так похожи свойства лантана и лантаноидов, актиния и актиноидов?

4. Дать характеристику химического элемента по таблице:

4.1 Li, Al, P

4.2 Na, Be, Cl

4.3 K, Ti, F

- 4.4 Rb, Zn, Br
- 4.5 Ag, Mg, O
- 4.6 Cs, Ca, C
- 4.7 Fr, Sn, N
- 4.8 Hg, Sr, N
- 4.9 Cu, Fe, I
- 4.10 Ni, Mn, B
- 4.11 Mo, Au, P
- 4.12 Fe, Ag, C
- 4.13 Co, Al, S
- 4.14 Ni, Zn, Cl
- 4.15 Pt, Ca, O
- 4.16 Cd, Pb, H

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. КЛАССЫ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы

Ознакомление с важнейшими классами неорганических соединений: оксидами, основаниями, кислотами и солями; способами их получения и свойствами.

Краткие теоретические сведения

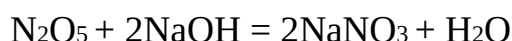
Известно около 300 тысяч неорганических соединений; их можно разделить на четыре важнейших класса – оксиды, основания, кислоты и соли. *Оксиды* – продукты соединения элементов с кислородом. Различают солеобразующие и несолеобразующие оксиды, а также пероксиды, которые по свойствам относятся к солям пероксида водорода H_2O_2 . Пероксиды образуют щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs и щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba. В пероксидах атомы кислорода связаны между собой ковалентной связью (например, K_2O_2 : K–O–O–K) и легко разлагаются с отщеплением атомарного кислорода, поэтому они являются сильными окислителями. Несолеобразующих оксидов немного (например, CO, NO, N_2O), они не образуют солей ни с кислотами, ни с основаниями. Солеобразующие оксиды подразделяют на основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды образуют металлы с низшими степенями окисления +1, +2, их гидратами являются основания. Основания щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) также образуются при растворении в воде соответствующих оксидов, но их растворимость меньше, к щелочам приближается

только гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Основные оксиды реагируют с кислотными оксидами и кислотами, образуя соли:



Неметаллы (B, C, N, P, S, Cl и др.), а также металлы, расположенные в побочных подгруппах больших периодов в высших степенях окисления +5, +6, +7 (V, Cr, Mn и др.), образуют кислотные оксиды, взаимодействие которых с основными оксидами и основаниями приводит к солям:



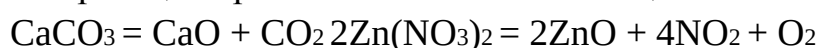
Металлы главных и побочных подгрупп средних степеней окисления +3, +4 (Cr, Mn, Sn и др.), иногда +2 (Sn, Pb) образуют амфотерные оксиды. Их гидраты проявляют как основные, так и кислотные свойства, реагируя как с кислотами, так и с основаниями:



Оксиды можно получить реакцией соединения элемента с кислородом:

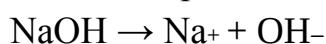


или реакцией разложения сложного вещества:



Продукты взаимодействия оксидов с водой называют гидроксидами или гидроокисями. Их состав выражают общей формулой $\text{Э}(\text{OH})_n$, где Э – атом элемента, n – индекс соответствующий степени окисления Э. В зависимости от природы атома элемента Э гидроксиды диссоциируют по связи Э–ОН и по связи ЭО–Н с образованием основных (основания), кислотных (кислоты) и амфотерных гидроксидов (амфолиты).

Основания при диссоциации в растворе в качестве анионов образуют только гидроксид-ионы:



Кислотность основания определяется числом ионов OH^- . Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:

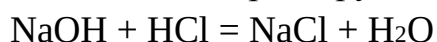


Водные растворы хорошо растворимых оснований называют щелочами. Щелочи получают растворением оксидов в воде:



Индикаторы в щелочных растворах меняют окраску: так фиолетовый лакмус приобретает синий цвет, бесцветный фенолфталеин становится малиновым, метиловый оранжевый – желтым.

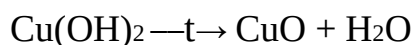
Основания реагируют с кислотами, образуя соль и воду:



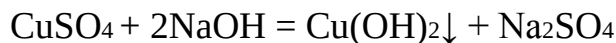
Если основание и кислота взаимодействуют в эквивалентных отноше-

ниях, то среда становится нейтральной. Такая реакция называется реакцией нейтрализации.

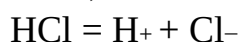
Многие нерастворимые в воде основания при нагревании разлагаются:



Нерастворимые в воде основания обычно получают действием щелочей на растворимые соли металлов:

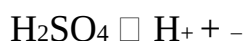


Кислоты, согласно теории электролитической диссоциации, в качестве катиона образуют только катионы водорода H^+ (точнее ионы гидроксония H_3O^+):



Различают кислоты бескислородные (HCl , HI , H_2S , HCN и др.) и кислородсодержащие (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_3PO_4 и др.).

Основность кислоты определяется числом катионов водорода, образующихся при диссоциации. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

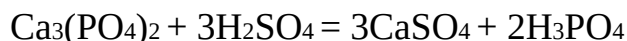


В растворах кислот лакмус становится красным, метиловый оранжевый – розовым, фенолфталеин остается бесцветным.

Кислоты получают растворением кислотных оксидов в воде:



или по реакции обмена соли с кислотой:

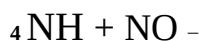


Амфолиты представляют собой гидроксиды, проявляющие в реакциях как основные, так и кислотные свойства. К ним относятся $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др. Амфотерные гидроксиды реагируют с основаниями как кислоты, с кислотами – как основания:



Соли при диссоциации образуют катионы металлов (или ион аммония) +

NH_4^+) и анионы кислотных остатков:



Различают средние, кислые и основные соли. Существуют также двойные соли, образованные разными металлами и одним кислотным остатком $KAl(SO_4)_2$, и смешанные, образованные одним металлом и разными кислотными остатками $CaClOCl$.

Средние соли можно рассматривать как продукты полного замещения атомов водорода в кислоте атомами металла или гидроксогрупп основания кислотными остатками: $NaCl$, K_2SO_4 , $AlPO_4$. Средние соли диссоциируют на катионы металла и анионы кислотных остатков:



Кислые соли (гидросоли) являются продуктами неполного замещения атомов водорода многоосновных кислот атомами металла: $NaHSO_4$, $Al(H_2PO_4)_3$, $KHCO_3$.

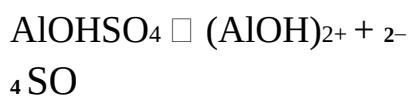
Диссоциация кислой соли выражается уравнением



Анион $(H_2PO_4)^{-}$ дальнейшей диссоциации подвергается в незначительной степени.

Основные соли (гидроксосоли) являются продуктами неполного замещения гидроксогрупп многокислотного основания на кислотные остатки: $AlOHSO_4$, $MgOHCl$, $(CuOH)_2SO_4$.

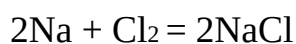
Диссоциация основной соли выражается уравнением



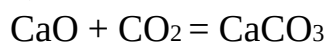
Катион $(AlOH)^{2+}$ дальнейшей диссоциации подвергается в незначительной степени.

Средние соли могут быть получены многими способами:

1) соединением металла и неметалла:



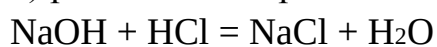
2) соединением основного и кислотного оксидов:



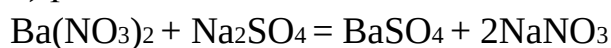
3) вытеснением активным металлом водорода или менее активного металла:



4) реакцией нейтрализации:

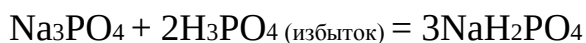


5) реакцией обмена:

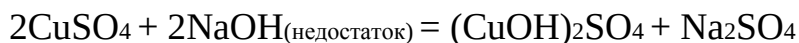
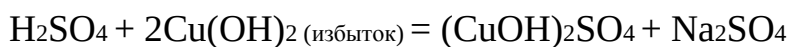


и др.

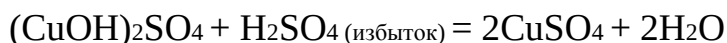
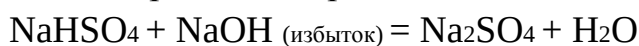
Кислые соли могут быть получены в кислой среде:



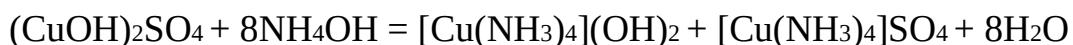
Основные соли могут быть получены в щелочной среде:



Кислые соли при избытке щелочи и основные соли при избытке кислоты переходят в средние соли:



Для многих металлов характерны комплексные соединения, которые диссоциируют в растворе как сильные электролиты, образуя устойчивые комплексные ионы:



Комплексные соединения многих d-металлов окрашены, что позволяет их использовать в аналитической практике для обнаружения ионов металлов.

Вопросы для подготовки к лабораторной работе

1. Какие бинарные соединения называются оксидами? Какими способами можно получить оксиды? Приведите примеры реакций.
2. Какие вещества называются кислотами? Приведите примеры реакций получения кислот.
3. Чем определяется основность кислот? Приведите примеры кислот различной основности.
4. Какие вещества называются основаниями? Приведите примеры реакций получения оснований.
5. Чем определяется кислотность оснований? Приведите примеры оснований различной кислотности.
6. Какие химические соединения относятся к классу солей? Приведите примеры солей различных типов и способов их получения.

Экспериментальная часть

О п ы т 1

Получение оксида магния высокотемпературным окислением

Стружку сплава магния возьмите тигельными щипцами и внесите в пламя спиртовки. Опыт проводите над асбестовой сеткой или фарфоровой чашкой. Магний горит ярким белым пламенем, покрываясь белым налетом оксида магния. Напишите уравнения реакции образования оксида магния. Осторожно опустите стружку с образовавшимся оксидом в пробирку с дис-

тиллированной водой, добавьте 2-3 капли фенолфталеина, который является индикатором на наличие ионов OH^- , определяющих щелочную среду, отметьте окраску раствора. Напишите уравнение реакции образования гидроксида магния.

О п ы т 2

Получение оксида реакцией разложения

Возьмите тигельными щипцами кусочек мела и прокалите его в пламени спиртовки. Напишите уравнение реакции разложения карбоната кальция. Опустите прокаленный мел в пробирку с дистиллированной водой, добавьте 2-3 капли фенолфталеина, отметьте окраску раствора, напишите уравнение реакции образования гидроксида кальция.

Контрольные вопросы и задачи

1. Через какой промежуточный продукт, легко разлагающийся при нагревании, можно получить оксид металла из его соли? Покажите на примерах: а) $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$; б) $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO}$; в) $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$
2. Возможно ли взаимодействие между оксидами:
а) Li_2O и SO_3 ; г) BaO и MgO ;
б) Na_2O и BeO ; д) N_2O_5 и ZnO ?
в) Al_2O_3 и K_2O ;
3. Анализом установлено, что в образце оксида бария массовая доля примеси сульфата бария составляет 10 %. Как был проведен анализ, и какой объем раствора нужного реагента концентрации 2 моль/л был затрачен на обработку навески массой 5 г? (*Ответ*: 30 мл реагента.)
4. С какими из перечисленных веществ взаимодействует соляная кислота: MgO ; AgNO_3 ; SO_3 ; CuSO_4 ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Cu ; Fe ; KOH ?
5. Какие свойства гидроксидов NaOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ могут быть использованы для их разделения из твердой смеси?
6. Найдите массовую долю гидроксида натрия, превратившегося в карбонат за счет поглощения углекислого газа из воздуха, если масса гидроксида возросла с 200 г до 232,5 г. Чему равен объем поглощенного при этом CO_2 (условия нормальные). (*Ответ*: 50 %, 28 л.)
7. Какими способами можно получить из данной соли другую соль с тем же катионом или тем же анионом:
а) $\text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$ б) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$
в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$ г) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{BaCrO}_4$?
8. При помощи каких реакций можно осуществить следующие переходы:
а) $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeOHSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$

б) $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}$?

9. Какой объем CO_2 (условия нормальные) потребуется для растворения 1,0 г свежесажженного CaCO_3 ? Какие процессы произойдут в растворе:

а) при кипячении,

б) добавлении щелочи,

в) при добавлении соляной кислоты? (Ответ: 0,224 л.)

10. К какому классу относится каждое из следующих соединений:

Cs_2O ; $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$; H_4SiO_4 ; NO_2 ; $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Цель работы

Изучение процессов, протекающих в электролитах; электролитическая диссоциация, степень и константа диссоциации, ионообменные реакции, электрическая проводимость, произведение растворимости. Цель работы-приобрести навыки составления молекулярных и ионных уравнений реакций, протекающих в растворах электролитов. Научиться определять направление протекания ионных реакций.

Краткие теоретические сведения

Электролитами называют вещества, которые при растворении в полярном растворителе придают раствору способность проводить электрический ток. Определение *электролиты* применительно непосредственно и к растворам, которые проводят электрический ток. Таким образом, *электролиты* это и вещества, это и растворы. Растворы, не проводящие электрический ток, называются неэлектролитами. Примерим неэлектролита является раствор сахарозы в воде.

Если поместить электролит в полярный растворитель, то происходит распад электролита на положительно заряженные *катионы* и отрицательно заряженные *анионы* (*электролитическая диссоциация*) в результате сложного физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя.

При растворении некоторых веществ в воде (или других полярных растворителях) под воздействием молекул растворителя происходит распад молекул данного вещества на ионы. В результате этого процесса раствор содержит не только молекулы растворителя и растворенного вещества, но и образовавшиеся ионы. Растворы веществ, которые при растворении в воде или других полярных растворителях распадаются на ионы, называются электролитами.

Процесс распада молекул растворенного вещества (электролита) на ионы под действием полярных молекул растворителя называется электролитической диссоциацией.

Растворы электролитов обладают ионной электропроводностью (в переносе электрических зарядов участвуют ионы) и являются проводниками второго рода.

Количественной характеристикой процесса распада растворенного вещества на ионы является степень электролитической диссоциации –. Степенью диссоциации называется отношение числа молекул растворенного вещества, распавшихся на ионы в растворе (n), к общему числу растворенных молекул (N):

Степень электролитической диссоциации определяется опытным путем и выражается либо в долях единицы, либо в процентах. Степень диссоциации электролита зависит от природы электролита, концентрации и температуры.

По степени диссоциации электролита в растворе с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,1 моль/л (0,1 н.), растворы условно делят на три группы: сильные, слабые и средние электролиты. Если в 0,1 н. растворе электролита 0,3 (30 %) электролит считается сильным, 0,03 (3 %) – слабым электролитом. Электролиты с промежуточными значениями степени диссоциации считают средними.

К сильным электролитам, если растворителем является вода, относятся:

– **кислоты:** HNO_3 , H_2SO_4 , HCNS , HCl , HClO_3 , HClO_4 , HBr , HBrO_3 , HBrO_4 , HI , HIO_3 , HMnO_4 , H_2SeO_4 , HReO_4 , HTcO_4 ; а также кислоты H_2CrO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ которые являются сильными по первой ступени диссоциации, т. е. при отрыве первого иона H^+ ;

– **основания:** гидроксиды щелочных (Li , Na , K , Rb , Cs , Fr) и щелочноземельных металлов (Ca , Sr , Ba , Ra): LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$; $\text{Ra}(\text{OH})_2$; а также TlOH ;

– **большинство солей.** Исключение: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $\text{Mg}(\text{CN})_2$, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

К слабым электролитам относятся:

– **кислоты:** H_2CO_3 , HClO , H_2S , H_3BO_3 , HCN , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , CH_3COOH , HCOOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и т. д. (Приложение, табл. 2);

– **основания (p- и d-элементов):** $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$; гидроксид аммония NH_4OH , а также органические основания – амины (CH_3NH_2) и амфолиты ($\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$).

Вода является очень слабым электролитом ($\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^{-9}$, т. е.

молекулы воды также могут распадаться на ионы за счет взаимодействия молекул между собой.

Сильные электролиты – вещества, которые при растворении в воде полностью распадаются на ионы, т. е. диссоциируют практически нацело.

После разрыва связи между ионами в молекуле электролита под действием молекул воды, образовавшиеся ионы окружают себя молекулами воды и поэтому в растворе находятся в гидратированном состоянии. С учетом гидратации ионов уравнение электролитической диссоциации можно было бы записать таким образом:

Уравнение диссоциации сильного электролита записывают упрощенно, например:

К слабым электролитам относятся вещества, которые при растворении в воде частично диссоциируют на ионы. Между ионами, концентрация которых в растворе невелика, и реально существующими недиссоциированными молекулами устанавливается равновесие:

Такая запись означает, что в растворе одновременно происходят два процесса: распад молекул на ионы и образование молекул из ионов. Равновесие в растворах слабых электролитов смещено в сторону исходных продуктов, поэтому слабые электролиты в растворе существуют преимущественно в виде молекул.

Химические свойства растворов электролитов зависят от свойств ионов и молекул, находящихся в растворе. Направление протекания реакций между ионами и молекулами в растворах электролитов определяется возможностью образования малорастворимых веществ или слабых электролитов. Если в результате реакции не происходит образования малорастворимого вещества или слабого электролита, то такая реакция протекать не может. Например, при сливании растворов нитрата натрия и хлорида калия реакция не протекает, так как по обменной реакции из ионов находящихся в растворе не может образоваться какое либо малорастворимое вещество или слабый электролит. Эти соли относятся к сильным электролитам и хорошо растворяются в воде, поэтому в растворе будет находиться смесь ионов:

из которых состояли исходные вещества. Следовательно, в этом случае нельзя написать молекулярное уравнение обменной реакции. Реакцию, протекающую в растворе, можно представить в виде:

- молекулярного уравнения реакции;

- ионно-молекулярного уравнения (полного или сокращенного).

Уравнение реакции, содержащее только формулы недиссоциированных веществ, называется молекулярным уравнением. Молекулярная форма уравнения показывает, какие вещества и в каком количестве участвуют в реакции. Оно позволяет производить необходимые расчеты, связанные с данной реакцией. Уравнение, содержащее формулы недиссоциированных слабых электролитов и ионы сильных электролитов, называется полным ионным или ионно-молекулярным уравнением реакции.

Сократив одинаковые продукты в левой и правой части ионномолекулярного уравнения реакции, получаем сокращенное или краткое

ионное уравнение реакции. Ионное уравнение, не содержащее одинаковых веществ (ионов или молекул) в левой и правой части реакции, называется сокращенным или кратким ионным уравнением реакции. Это уравнение и отражает сущность происходящей реакции.

При записи ионных уравнений реакций необходимо помнить:

1) сильные электролиты следует записывать в виде отдельных составляющих их ионов;

2) слабые электролиты и малорастворимые вещества следует записывать в виде молекул.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие соды с кислотой.

В молекулярном уравнении реакции исходные вещества и продукты реакции записывают в виде молекул:

Принимая во внимание, что в водном растворе молекулы электролитов распадаются на ионы, полное ионное уравнение этой реакции имеет вид: Na^+ и SO_4^{2-} в правой и левой частях уравнения, получим сокращенное ионное уравнение:

В ионном уравнении слабые электролиты, газы и малорастворимые вещества записывают в виде молекул. Знак, стоящий при формуле вещества, обозначает, что это вещество выведено из сферы реакции в виде осадка, а знак обозначает, что вещество удаляется из сферы реакции в виде газа.

Вещества, молекулы которых полностью диссоциируют на ионы (сильные электролиты), записывают в виде ионов. Сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

При написании ионных уравнений следует руководствоваться таблицей растворимости кислот, оснований и солей в воде, т. е. обязательно проверять растворимость реагентов и продуктов, отмечая это в уравнениях, а также таблицей констант диссоциации слабых электролитов (Приложение, табл. 1 и 2). Рассмотрим примеры записи некоторых ионномолекулярных уравнений.

Пример 1. Образование трудно- и малорастворимых соединений (осадка).

а) Образование сульфата бария Молекулярное уравнение реакции:

Полное ионное (ионно-молекулярное) уравнение реакции:

Сокращенное ионное уравнение реакции (краткая форма уравнения):

б) Образование карбоната бария Пример 2. Образование газообразного вещества.

б) $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} = 2 \text{KCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (молекулярное уравнение)

Пример 3. Образование слабого электролита.

$2\text{NaOH} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3$ (полное ионное уравнение)

Реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием сводится к взаимодействию ионов водорода с гидроксид-ионами;

б) слабой кислоты:

$2\text{NaOH} + 2\text{HNO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_2$ Сильные кислоты вытесняют

слабые кислоты из их солей;

в) слабого основания:

Сильные основания вытесняют слабые основания из их солей.

Пример 4. Когда среди исходных соединений и продуктов реакции есть слабый электролит или малорастворимое вещество, то в уравнении применяется знак равновесия. Равновесие в реакции смещается в сторону более слабого электролита или малорастворимого вещества, что обозначается значком ($\rightleftharpoons$).

В результате реакции образуется более слабый электролит – вода. Равновесие смещается в сторону прямой реакции.

В результате реакции образуется менее растворимая соль – карбонат кальция. Равновесие смещается в сторону прямой реакции.

Пример 5. Составьте три возможных молекулярных уравнения реакции, соответствующих сокращенному ионному уравнению:

Решение. В левой части ионного уравнения указаны свободные ионы CH_3COO^- и H^+ . Эти ионы образуются при диссоциации каких-либо растворимых сильных электролитов. Ионы CH_3COO^- могут образовываться при диссоциации, например солей KCH_3COO , NaCH_3COO , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; донорами ионов H^+ могут быть любые сильные кислоты. Молекулярные уравнения реакций, которым отвечает данное молекулярно-ионное уравнение, могут быть:

1. Соблюдайте особую осторожность при работе с растворами кислот и щелочей, не допускайте их попадания на кожу и одежду.

2. Если в процессе эксперимента выделяется токсичный газообразный продукт, то обязательно проводите опыт в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

3. Соблюдайте осторожность при работе с токсичными солями и их растворами (соли бария, хрома, меди и др.).

Реактивы. Разбавленные растворы солей, оснований, кислот: CuSO_4 , NiSO_4 , MgCl_2 , ZnCl_2 , ZnSO_4 , CaCl_2 , CaCO_3 , BaCl_2 , Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2CrO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaOH , HCl , H_2SO_4 (1:4).

Кристаллы Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , NaHCO_3 , CaCO_3 , дистиллированная вода.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Получите у преподавателя вариант задания для проведения эксперимента (варианты заданий смотрите в таблице 1.1).

Варианты заданий для экспериментальной работы студентов I. Ионные реакции обмена, протекающие с образованием трудной малорастворимых соединений (осадка) 1. Ионные реакции обмена, протекающие с образованием
Опыт 1. В пробирку налейте примерно 0,5–1 мл раствора сульфата меди(II) CuSO_4 и 3–5 капель разбавленного раствора гидроксида натрия NaOH . Наблюдайте образование осадка гидроксида меди(II). Осадок разделите на две пробирки. В одну из пробирок прилейте примерно 1 мл разбавленной серной кислоты H_2SO_4 . В другую пробирку – 1 мл раствора щелочи NaOH . Что наблюдаете в каждом случае? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 2. В пробирку налейте примерно 1 мл раствора сульфата никеля(II) NiSO_4 и 3–5 капель разбавленного раствора гидроксида натрия NaOH . Наблюдайте образование осадка гидроксида никеля(II). Осадок разделите на две пробирки. В одну из пробирок прилейте примерно 1 мл разбавленной серной кислоты H_2SO_4 . В другую пробирку – 1 мл раствора щелочи NaOH . Что наблюдаете в каждом случае? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 3. В пробирку налейте примерно 1 мл раствора соли алюминия (AlCl_3 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и добавьте по каплям разбавленный раствор гидроксида натрия NaOH до образования осадка гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Осадок разделите на две пробирки. В одну из пробирок прилейте примерно 1 мл разбавленной серной кислоты H_2SO_4 . В другую пробирку – 1 мл разбавленного раствора щелочи NaOH . Что наблюдаете в каждом случае?

Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 4. В пробирку налейте примерно 1 мл раствора хлорида цинка ZnCl_2 и добавьте по каплям разбавленный раствор гидроксида натрия NaOH до образования осадка гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Осадок разделите на две пробирки. В одну из пробирок прилейте 1 мл разбавленной серной кислоты H_2SO_4 . В другую пробирку – 1 мл разбавленного раствора щелочи NaOH . Что наблюдаете в каждом случае? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

2. Ионные реакции обмена, протекающие с образованием Опыт 5. В пробирку налейте 0,5–1 мл раствора хлорида цинка ZnCl_2 или сульфата цинка ZnSO_4 , прибавьте примерно такой же объем раствора сульфида натрия Na_2S (под тягой!). Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 6. В пробирку поместите небольшое количество кристалликов соды Na_2CO_3 , добавьте 1–2 мл дистиллированной воды и перемешайте.

К полученному раствору карбоната натрия Na_2CO_3 добавьте примерно 1 мл раствора хлорида кальция CaCl_2 . Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 7. В пробирку налейте 0,5–1 мл раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, затем добавьте 1 мл раствора сульфата меди(II) CuSO_4 .

Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 8. В пробирку налейте 0,5–1 мл раствора хлорида бария BaCl_2 , затем добавьте примерно такой же объем раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 9. В пробирку налейте 0,5–1 мл раствора хлорида кальция CaCl_2 , затем добавьте примерно такой же объем сульфата натрия Na_2SO_4 .

Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 10. В пробирку поместите несколько кристалликов сульфита натрия Na_2SO_3 и растворите их в небольшом количестве дистиллированной воды, затем добавьте 1 мл раствора хлорида магния MgCl_2 . Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 11. В пробирку налейте 0,5–1 мл раствора сульфата меди(II) CuSO_4 , затем добавьте примерно такой же объем раствора хромата калия K_2CrO_4 . Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 12. В пробирку налейте 0,5–1 мл раствора хлорида бария BaCl_2 , затем добавьте примерно такой же объем раствора хромата калия K_2CrO_4 .

Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

II. Ионные реакции обмена, протекающие с образованием Опыт 13. В пробирку налейте 0,5–1 мл раствора соды Na_2CO_3 , добавьте примерно такой же объем разбавленного раствора серной кислоты H_2SO_4 . Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 14. В пробирку поместите несколько кристалликов гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и растворите их в небольшом количестве воды. К полученному раствору добавьте 1–2 мл разбавленного раствора серной кислоты H_2SO_4 . Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 15. В пробирку поместите несколько кристалликов карбоната кальция CaCO_3 и добавьте в 1–2 мл дистиллированной воды. Растворилась ли соль в воде? К полученному раствору прилейте 1–2 мл разбавленного раствора серной кислоты H_2SO_4 . Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 16. В пробирку налейте 1–2 мл раствора соды Na_2CO_3 , добавьте 1 – 2 мл разбавленного раствора соляной кислоты HCl . Что наблюдаете?

Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Опыт 17. В пробирку поместите несколько кристалликов сульфита натрия Na_2SO_3 и добавьте 1–2 мл дистиллированной воды. Растворилась ли соль в воде? К полученному раствору прилейте 1–2 мл разбавленного раствора серной кислоты H_2SO_4 . Что наблюдаете? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращенной ионной формах.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют электролитической диссоциацией?
2. Какие реакции называются ионно-обменными?
3. Как рассчитать степень диссоциации электролита?

4. Чем отличаются сильные и слабые электролиты? Приведите примеры электролитов сильных, слабых и средней силы.

5. В каком случае обменные реакции протекают до конца? Приведите примеры.

6. Какие из приведенных пар веществ реагируют между собой в растворе практически до конца? Составьте уравнения реакций в молекулярной, полной ионной (ионно-молекулярной) и сокращенной ионной формах.

7. Завершите приведенные ниже ионные уравнения. Приведите примеры двух уравнений в молекулярной форме, соответствующих этому ионному уравнению:

а) ион водорода + гидроксид-ион...;

б) карбонат-ион + ион водорода ...;

в) ион серебра + гидроксид-ион

8. Каким молекулярным и ионно-молекулярным уравнениям соответствуют следующие сокращенные ионные уравнения?

ж) $\text{Zn}^{2+} + \text{HON} \rightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$;

9. Какие из приведенных ниже веществ реагируют практически до конца:

а) соляная кислота и нитрат серебра; б) серная кислота и хлорид натрия;

в) сульфат натрия и гидроксид бария; г) азотная кислота и гидроксид калия; д) хлорид натрия и гидроксид калия? Ответ обоснуйте.

10. Закончите уравнения реакций. Запишите для каждой реакции ионное уравнение.

11. Могут ли в растворе одновременно находиться следующие пары веществ:

а) NaOH и P₂O₅, б) Ba(OH)₂ и CO₂, в) KOH и NaOH, г) NaHSO₄ и BaCl₂, д) HCl и Al(NO₃)₃? Ответ поясните.

12. Меняется ли концентрация ионов Ba²⁺ в насыщенном растворе при добавлении в него сухого Na₂SO₄ (температура постоянна)?

13. Какое из веществ: Al(OH)₃; H₂SO₄; Ba(OH)₂ – будет взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионными уравнениями.

14. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются сокращенными ионными уравнениями:

б) $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3$;

15. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакции взаимодействия в растворах между:

16. Какое из веществ: KHCO₃, CH₃COOH, NiSO₄, Na₂S – взаимодействует с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.

17. Предложите несколько реагентов для полного осаждения всех ионов бария в растворе хлорида бария. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ

Цель работы

Цель работы: изучить методику расчета и определения pH растворов.

Краткие теоретические сведения

Многие реакции протекают лишь при определенном характере среды в растворе. Характер среды, т. е. кислотность или щелочность раствора выражают через концентрацию ионов H^+ или OH^- . Концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель pH. Водородный показатель является важнейшим показателем, который определяют и контролируют при проведении реакций и в лаборатории, и в ходе технологических процессов на производстве.

Диссоциация воды. Вода является очень слабым электролитом. Она в ничтожно малой степени диссоциирует на катионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- , упрощенно процесс диссоциации воды записывается в соответствии с уравнением:

В растворе ионы водорода не существуют в свободном состоянии, а образуют ионы гидроксония H_3O^+ , и правильнее было бы записывать уравнение таким образом:

Для упрощенного уравнения диссоциации воды константу диссоциации воды можно записать так:

Поскольку константа диссоциации воды очень мала ($1,8 \cdot 10^{-16}$), то равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $[H_2O]$ с достаточной точностью будет равна исходной концентрации воды ($1000/18 = 55,55$ моль/л), и ее можно считать постоянной величиной. Подставив величину равновесной концентрации воды в выражение константы диссоциации, получим:

Произведение двух постоянных величин $[H_2O] \cdot 1,86 \cdot 10^{-16}$ – величина постоянная при данной температуре, равная 10^{-14} , которую обозначают и называют ионным произведением воды.

В соответствии с теорией электролитической диссоциации С. Аррениуса ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- – носителями

основных свойств. При температуре 25 °C то в чистой воде концентрации ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов и составляют 10^{-7} моль/л.

Растворы, в которых $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, называются нейтральными растворами. В кислых растворах концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксильных ионов $[H^+] > [OH^-]$, т. е. больше чем 10^{-7} моль/л. В щелочных растворах концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксильных ионов $[H^+] < [OH^-]$, т. е. меньше чем 10^{-7} моль/л.

Для характеристики кислотности (или щелочности) среды применяются различные шкалы, которые используют различные способы выражения концентраций ионов водорода и гидроксила (рис. 2.1.) Рис. 2.1. Шкалы кислотности с использованием:

а) концентрации ионов водорода, моль/л; б) водородного показателя pH.

Использовать обычный способ выражения концентрации ионов водорода в моль/л не совсем удобно из-за отрицательных степеней концентрации ионов H^+ . Поэтому введен специальный параметр – водородный показатель, или pH.

Водородным показателем pH называют отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе:

По аналогии введен гидроксильный показатель, или pOH.

Гидроксильным показателем pOH называют величину отрицательного десятичного логарифма концентрации гидроксид-ионов в растворе:

Логарифмируя соотношение $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ и меняя знаки на обратные, получим:

Так как при 25°C $pH + pOH = 14$, то при этой температуре в нейтральных растворах $pH = 7$. Величина pH может служить критерием силы кислоты или основания.

В ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой молярной концентрации активность ионов H^+ выше (pH ниже). Так, pH 0,1 М растворов уксусной и соляной кислот будут соответственно равны 2,87 и 1,088. Для оснований подобная зависимость имеет обратный характер.

Для качественного определения характера среды используют различные индикаторы. Кисотно-основные индикаторы – вещества, которые резко изменяют свою окраску в определенной области pH (Приложение, табл. 3) Пример 1. Концентрация ионов водорода в растворе равна $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите pH раствора.

Решение. Округляя значение логарифма до 0,01, получим:

Пример 2. Определите концентрацию ионов водорода в растворе, pH которого равен 4,60.

Решение. Согласно условию задачи – $\lg[H^+] = -4,60$.

3. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, рН которого равен 10,80?

Решение. Из соотношения $pH + pOH = 14$ находим:

Этому значению логарифма соответствует значение Концентрация ионов в растворе зависит от природы электролита и его концентрации. Для того чтобы рассчитать рН раствора, сначала нужно определить концентрацию ионов H^+ или OH^- в растворе данного вещества (электролита).

Слабые электролиты. Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым. В растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, образующимися в результате процесса диссоциации. Например, в растворе циановодородной кислоты устанавливается равновесие:

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия, которая применительно к процессу диссоциации называется константой диссоциации:

где $[H^+]$ и $[CN^-]$ – равновесные концентрации ионов, моль/л; $[HCN]$ – равновесная концентрация недиссоциированных (нераспавшихся) молекул электролита, моль/л.

Константа диссоциации зависит от природы слабого электролита и растворителя, а также от температуры, но не зависит от концентрации растворенного вещества. Чем меньше константа диссоциации, тем слабее электролит, т. е. тем в меньшей степени диссоциирует растворенное вещество, тем прочнее его молекулы в данном растворителе.

Зная величины констант диссоциации различных веществ в данном растворителе, можно судить о степени диссоциации вещества в растворе.

Обозначим общую молярную концентрацию циановодородной кислоты в растворе через «С». Если доля распавшихся на ионы молекул кислоты, равна, то концентрация ионов $[H^+] = [CN^-] = C \cdot \alpha$. Тогда концентрация недиссоциированных молекул HCN будет равна $[HCN] = C(1 - \alpha)$. Подставляя эти значения в выражение константы диссоциации получим:

Данное выражение носит название закона разбавления В. Оствальда, согласно которому константа диссоциации электролита не зависит от разведения раствора. Закон связывает степень диссоциации с концентрацией растворенного вещества.

Для слабых электролитов, у которых степень диссоциации значительно меньше единицы ($\alpha \ll 1$), при приближенных вычислениях можно принять, что $(1 - \alpha) \approx 1$. Тогда выражение упрощается:

Последнее соотношение показывает, что при разбавлении раствора, т. е. при уменьшении концентрации электролита (C), степень диссоциации электролита возрастает.

Поскольку в растворе циановодородной кислоты концентрации образовавшихся при диссоциации ионов равны $[H^+] = [CN^-]$, а концентрация недиссоциированных молекул HCN практически равна исходной концентрации кислоты $[HCN] = C$, то получим:

Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, обратимо и продукты, как правило, определяются первой ступенью. Например:

Концентрация ионов H^+ в растворе угольной кислоты будет в основном зависеть от процесса диссоциации кислоты по первой ступени, так как K_{d1} на четыре порядка выше, чем K_{d2} .

Пример 4. Вычислите концентрацию уксусной кислоты и концентрацию ионов H^+ , если степень ее диссоциации равна 1,35%.

Решение. Уксусная кислота является слабым электролитом. Записываем процесс ее диссоциации:

Так как $\alpha = 1,35\% = 0,0135$, что намного меньше единицы, то можно пользоваться упрощенной формулой: $K_d = C\alpha^2$. Следовательно, Подставляя значения K_d , и в уравнение закона разбавления Оствальда, получим:

Концентрацию ионов водорода в растворе можно вычислить, помня, что степень диссоциации – это отношение числа молекул кислоты распавшихся в растворе на ионы, к общему числу молекул кислоты в растворе:

Сильные электролиты. Вещества, которые относятся к сильным электролитам, в растворах практически полностью диссоциируют на ионы. Сильные электролиты не подчиняются закону разбавления В. Оствальда. Исследование свойств растворов сильных электролитов показывает, что не все ионы сильного электролита являются свободными.

Для сильных электролитов даже при малых концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика, и пренебречь этим взаимодействием нельзя. Взаимодействие противоположно и одноименно заряженных ионов (соответственно притяжение и отталкивание) приводит к тому, что вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образуя так называемую ионную атмосферу. Радиус ионной атмосферы сравнительно велик, поэтому ионные атмосферы соседних ионов пересекаются; кроме того, каждый ион окружен дипольными молекулами растворителя – сольватной оболочкой. Таким образом, в растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры (говорят: существует ближний порядок), что ограничивает свободу перемещения ионов и

приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы уменьшение степени диссоциации, а соответственно и к уменьшению концентрации ионов. Поэтому, определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают так называемую кажущуюся степень диссоциации, т. е. величину с поправкой на межионное взаимодействие.

Чем выше концентрация такого раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Поэтому в физической химии разделяют понятия активность (или активная концентрация) и аналитическая концентрация ионов.

Таким образом, свойства растворов сильных электролитов будут зависеть от степени взаимодействия ионов как друг с другом, так и с полярными молекулами растворителя. Взаимодействие ионов друг с другом усиливается с ростом концентрации, т. е. с уменьшением расстояния между ионами. В результате такого электростатического притяжения вблизи катиона будут чаще, и дольше находится анионы, а вблизи аниона – катионы. Вокруг каждого иона возникает ионная атмосфера противоположного знака. Ее радиус будет зависеть от заряда и радиуса иона, разбавления раствора, температуры и других факторов. В системе создаются условия для равномерного размещения ионов, подобно их положению в кристалле, но на более удаленном друг от друга расстоянии, так как ионы сольватированы или гидратированы. Такое взаимодействие ионов растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя отражается на свойствах растворов.

За счет образования ассоциатов концентрация свободных ионов в растворе уменьшается, уменьшается и степень диссоциации, не отражает истинной картины. Применительно к сильным электролитам понятия « – степень диссоциации» и «недиссоциированная часть электролита» носят условный характер. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Поэтому для количественного описания свойств растворов электролитов было введено понятие «активности », формально заменяющее концентрацию. Активность связана с концентрацией:

где – активность иона, – коэффициент активности иона, Активность – это эффективная (кажущаяся) концентрация вещества (иона), проявляющая себя в химических процессах в качестве реально действующей массы. Это кажущаяся концентрация, которая отражает определенное свойство раствора (например, электропроводность, температуру начала кипения или кристаллизации раствора). Активная концентрация – концентрация ионов, находящихся во взаимодействии между собой в растворе, которой соответствуют реальные свойства растворов.

Она всегда меньше физической, аналитической концентрации и только при бесконечно большом разбавлении они становятся равными. Она имеет размерность концентрации (моль/л).

Аналитическая же концентрация – общая молярная концентрация ионов в растворе, которые как бы не взаимодействуют между собой (они свободные, несвязанные), хотя и находятся на близком расстоянии друг от друга.

Коэффициент активности иона – $f(\text{иона})$ – формально учитывает все виды взаимодействия частиц в данном растворе, приводящее к отклонению его от свойств идеального раствора и вычисляют его по экспериментальным данным.

Степень отклонения свойств реального раствора от идеального характеризует коэффициент активности, равный отношению активной концентрации частицы X (a_X) к ее равновесной аналитической концентрации $C(X)$:

Коэффициенты активности ионов в растворах электролитов могут служить мерой электростатических взаимодействий в системе. Для идеальных растворов (бесконечно разбавленных) электростатическим взаимодействием между ионами можно пренебречь, и поэтому активности (активные концентрации) равны аналитическим, т.е. $f = 1$. В этом случае концентрацию ионов в растворе можно определить следующим образом:

n – число ионов данного вида в составе молекулы, – степень диссоциации (для разбавленных растворов и приблизительных расчетов можно считать равной единице) Существуют различные методы определения и расчета коэффициентов активности. Сила взаимодействия между ионами и, следовательно, коэффициент активности зависит от заряда иона, температуры и концентрации всех ионов, присутствующих в растворе. Зависимость от этих факторов учитывается величиной, называемой ионной силой раствора « I ». Ионная сила раствора равна полусумме произведений концентраций всех ионов в растворах на квадрат их заряда.

где z – заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности;
 I – ионная сила раствора; C – молярная концентрация.

Ионная сила одновременно учитывает молярную концентрацию и заряд всех имеющихся в растворе ионов (учитывает электростатическое влияние всех ионов в растворе), имеет размерность концентрации.

Существуют различные методы определения и расчета коэффициентов активности.

Коэффициенты активности индивидуальных ионов для водных растворов при 25°C можно оценить по формулам:

В разбавленных растворах коэффициенты активности ионов меньше единицы и уменьшаются с ростом ионной силы. Растворы с очень низкой ионной силой ($I \cdot 10^{-4}$ М) можно считать идеальными.

В области разбавленных растворов (ниже 0,1 моль/л) коэффициенты активности зависят главным образом от концентрации и заряда ионов, присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта закономерность носит название правила ионной силы.

Правило ионной силы позволяет рассчитать коэффициенты активности отдельных ионов в разбавленных растворах. Коэффициенты активности ионов уменьшаются с увеличением ионной силы растворов и заряда ионов (Приложение, табл. 4).

Пример 5. Вычислите ионную силу и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л MgSO_4 и 0,01 моль/л MgCl_2 .

Решение. Ионная сила раствора равна:

$$I = 0,5 (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot 2^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2 = 0,5(0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07.$$

Найдем коэффициент активности иона Mg^{2+} и коэффициент активности иона SO_4^{2-} по формуле:

Аналогично находим коэффициент активности иона Cl^- :

Пользуясь соотношением, $a = f \cdot C$, находим активность каждого иона:

При более точных расчетах, связанных с водными растворами электролитов, используют не концентрации, а активности ионов:

Водородным показателем (рН) называют отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе:

Гидроксильным показателем (рОН) называют отрицательный десятичный логарифм активности гидроксид-ионов в растворе:

Примеры расчета рН водных растворов сильных и слабых электролитов

Пример 6. Рассчитайте рН раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л (или 0,01 М).

Решение. Записываем процесс диссоциации соляной кислоты, учитывая, что соляная кислота – это сильная кислота и полностью диссоциирует на ионы:

Следовательно, концентрация ионов H^+ равна концентрации кислоты:

Концентрацию ионов в растворе сильного электролита можно вычислять и по формуле:

В данном случае $n = 1$, степень диссоциации в разбавленном растворе сильного электролита тоже можно считать равной единице. Поскольку вода очень слабый электролит, то концентрацию ионов H^+ , образующуюся за счет диссоциации, можно не учитывать. Тем более в присутствии кислоты в растворе диссоциация воды подавляется. Поэтому рН раствора будет

определяться только концентрацией ионов водорода, образующихся в результате диссоциации кислоты:

Пример 7. Рассчитайте pH 0,001 М раствора гидроксида натрия.

Решение. Записываем процесс диссоциации гидроксида натрия:

Так как NaOH является сильным электролитом и полностью диссоциирует на ионы, то из 0,001 М раствора NaOH образуется 0,001 моль/л ионов OH^- и 0,001 моль /л ионов Na^+ .

Следовательно, pH раствора будет равен:

Пример 8. Рассчитайте pH 0,04 М раствора гидроксида аммония, если степень его диссоциации равна 0,06.

Решение. Записываем уравнение диссоциации NH_4OH – слабого электролита:

Пример 9. Рассчитайте pH 0,02 М раствора синильной кислоты, если константа диссоциации равна $6,2 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Записываем уравнение диссоциации кислоты HCN, которая является слабым электролитом:

А) При расчете pH растворов слабых электролитов концентрацию ионов водорода или гидроксильных ионов в растворе слабого электролита определяют по уравнению Оствальда:

Определим концентрацию ионов водорода, затем pH:

Степень диссоциации можно определить как отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул кислоты в растворе:

Б) Рассчитаем степень диссоциации кислоты, а затем концентрацию ионов H^+ и pH раствора:

1. Работу выполняйте с соблюдением общих правил работы с реактивами: кислотами, щелочами, солями.

2. При проведении эксперимента используйте минимальные количества реактивов.

Реактивы. Растворы: NaOH, HCl, CH_3COOH , NH_4OH с концентрацией 0,1 моль/л. Дистиллированная вода.

Индикаторы: метилоранж, фенолфталеин, универсальная индикаторная бумага.

Оборудование: штатив с пробирками.

Опыт 1. Определение характера среды с помощью индикаторов. Налейте в три пробирки по 2–3 мл дистиллированной воды. В первую пробирку добавьте 1–2 капли метилового оранжевого (метилоранжа), во вторую – 1–2 капли фенолфталеина. В третью пробирку опустите полоску универсальной индикаторной бумаги. Запишите окраску индикаторов в нейтральной среде. В пробирки с индикаторами добавьте несколько капель раствора щелочи NaOH,

посмотрите, как изменилась окраска метилоранжа и фенолфталеина, и, погрузив новую полоску индикаторной бумаги в третью пробирку, отметьте ее цвет. Запишите окраску индикаторов в щелочной среде.

Метилоранж Фенолфталеин Универсальная индикаторная бумага
Налейте в три пробирки по 2–3 мл дистиллированной воды и несколько капель раствора соляной кислоты HCl . В первую пробирку добавьте 1–2 капли метилового оранжевого (метилоранжа), во вторую – 1– капли фенолфталеина, в третью – полоску универсальной индикаторной бумаги. Запишите окраску индикаторов в кислой среде. По результатам работы заполните таблицу 2.1.

Опыт 2. Определение pH растворов с помощью индикаторов. В пять пробирок налейте по 2 мл реактива: в первую – 0,1 М раствор соляной кислоты HCl , во вторую – 0,1 М раствор уксусной кислоты CH_3COOH , в третью – 0,1 М раствор аммиака NH_4OH , в четвертую – 0,1 М раствор щелочи NaOH , в пятую – дистиллированную воду. Определите значение pH раствора каждой пробирки с помощью полоски универсальной индикаторной бумаги. Сравните теоретически рассчитанное значение pH раствора и опытные данные. По результатам работы заполните таблицу 2.2.

0,1 М HCl 0,1 М CH_3COOH 0,1 М NH_4OH 0,1 М NaOH дистиллированная H_2O
1. В чем смысл закона разбавления В. Оствальда?

Контрольные вопросы

1. Что называют ионным произведением воды?
2. Как можно рассчитать коэффициенты активности ионов?
4. От каких параметров зависит константа диссоциации?
5. Какие растворы называют нейтральными, кислыми, щелочными?
6. В каких пределах изменяется водородный показатель?
7. Рассчитайте ионную силу раствора и активности ионов в 0,08 М растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
8. Рассчитайте активности и коэффициенты активности ионов в растворе, полученном смешением 1 л 0,05 М раствора CuSO_4 и 1 л 0,01 М раствора
9. Рассчитайте активности ионов в 0,02 М растворе NaCl .
10. Рассчитайте pH 0,01 М раствора HNO_3 .
11. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- в 0,05 М растворе NH_4OH .
12. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты CH_3COOH , pH которого равен 5,2?
13. Определите pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г NaOH .
14. Рассчитайте pH : а) 0,01 М раствора хлорной кислоты HClO_4 ;
б) 0,001 М раствора бромоводородной кислоты HBr ; в) 0,01 М раствора гидроксида калия KOH .

15. Рассчитайте pH: а) 0,004 М раствора гидроксида аммония NH_4OH , если степень его диссоциации равна 0,08; б) 0,0001 М раствора фтористоводородной кислоты HF , если константа диссоциации равна $3,53 \cdot 10^{-4}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы

Установить взаимосвязь между составом соли и ее способностью подвергаться гидролизу. Научиться составлять молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей. С помощью индикаторов экспериментально определить характер среды в растворах солей.

Краткие теоретические сведения

Гидролиз – разложение веществ водой. Гидролизом соли называется обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, в результате, которого изменяется характер среды (соотношение между ионами водорода и гидроксидов в растворе).

Реакция гидролиза – это реакция обратная реакции нейтрализации.

Гидролиз соли происходит лишь в тех случаях, если ионы соли с ионами H^+ или OH^- молекул воды образуют новые слабые электролиты.

Процесс гидролиза – это обратный процесс диссоциации слабого электролита. Возможность и характер протекания реакции гидролиза определяется природой кислоты и основания, которые образовали данную соль.

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

- **сильным основанием и слабой кислотой;**
- **слабым основанием и сильной кислотой;**
- **слабым основанием и слабой кислотой.**

Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой.

Гидролиз протекает обратимо, ступенчато, продукты гидролиза солей, как правило, определяются первой ступенью.

Рассмотрим возможные случаи гидролиза солей.

1. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (KCN , NaClO , Na_2CO_3 , K_3PO_4 и т. д.).

А) Гидролиз соли, образованной слабой одноосновной кислотой:

В обеих частях уравнения имеются малодиссоциированные вещества (H_2O , HClO), но вода является более слабым электролитом, чем хлорноватистая кислота, поэтому равновесие реакции смещено в сторону обратной реакции. Из уравнения видно, что в результате гидролиза в растворе увеличивается концентрация ионов OH^- , т. е. реакция среды щелочная (pH 7).

Б) Гидролиз соли, образованной слабой многоосновной кислотой:

Гидролиз протекает за счет взаимодействия ионов PO_4^{3-} с молекулами H_2O . Запишем сокращенное ионное уравнение реакции гидролиза, помня, что гидролиз протекает обратимо (при этом равновесие смещено в сторону обратной реакции) и ступенчато (к исходному иону присоединяется только один ион водорода):

По полученному ионному уравнению дописываем молекулярное уравнение реакции гидролиза.

Таким образом, в результате гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, образуется кислая соль и основание. В растворе соли среда – щелочная, так в растворе появляется избыток ионов OH^- .

2. Гидролиз солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами (NH_4Cl , ZnSO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

Рассмотрим гидролиз сульфата цинка, соли образованной слабым амфотерным основанием и сильной кислотой:

Гидролиз этой соли протекает по катиону, запишем сокращенное ионное уравнение гидролиза, помня, что гидролиз протекает обратимо (равновесие смещено в сторону обратной реакции) и ступенчато (к исходному иону присоединяется только один гидроксильный ион):

В растворе появляется избыток ионов водорода, следовательно, в растворе соли среда – кислая (pH 7).

По полученному ионному уравнению записываем молекулярное уравнение и расставляем коэффициенты.

При гидролизе соли, образованной слабым многокислотным основанием и сильной кислотой, образуется основная соль и кислота.

В холодных и умеренно концентрированных растворах солей гидролиз протекает по первой ступени. При повышении температуры и разбавлении растворов гидролиз усиливается, равновесие смещается в сторону прямой реакции, и тогда могут протекать и вторые ступени гидролиза.

3. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой.

Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, гидролизуются одновременно и по катиону, и по аниону с

образованием слабого основания и слабой кислоты. Характер среды в таких растворах будет зависеть от свойств образующихся слабых электролитов, т. е. среда может быть слабокислой, слабощелочной или даже нейтральной.

Для того чтобы определить характер среды, необходимо сопоставить константы диссоциации слабой кислоты ($K_d = 7,9 \cdot 10^{-10}$) и слабого основания ($K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$). Из сравнения констант диссоциации кислоты и основания [$K_d(\text{NH}_4\text{OH})$ $K_d(\text{HCN})$] следует, что раствор цианида аммония должен иметь слабощелочную среду.

Особый случай гидролиза солей, образованных слабым многокислотным основанием и слабой многоосновной кислотой (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$ и др.), когда разложение солей под действием воды происходит полностью.

В присутствии воды гидролиз идет и по катиону, и по аниону.

Из образовавшихся ионов H^+ и OH^- образуется вода – слабый электролит, концентрация ионов уменьшается, и равновесие смещается в сторону прямой реакции, т. е. гидролиз усиливается, идут вторые ступени гидролиза:

В итоге равновесие реакции полностью смещается в сторону прямой реакции, и гидролиз идет до конца. В итоге образуется слабое и малорастворимое основание, которое выпадает в осадок. Кроме того, образуется второй слабый электролит, который является летучей кислотой. Поэтому соли такого типа не могут существовать в водном растворе. В таблице растворимости таких солей стоит прочерк.

При сливании растворов сульфата алюминия и сульфида натрия тоже образуется осадок и выделяется газ с неприятным запахом:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Na}_2\text{S} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ При сливании водных растворов хлорида железа и карбоната натрия реакция гидролиза протекает до конца с образованием коричневого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и с выделением газа CO_2 :

Эти соли взаимно усиливают гидролиз друг друга. Поскольку гидроксид алюминия амфотерное соединение, то для его получения чаще используют раствор соды, а не щелочь.

Степень гидролиза и константа гидролиза Количественными характеристиками процесса гидролиза являются степень гидролиза и константа гидролиза.

Любое химическое равновесие можно охарактеризовать величиной константы равновесия. Для реакции гидролиза ацетата натрия константа равновесия имеет вид:

В этом выражении концентрация воды преобладает в системе и остается величиной постоянной $[H_2O] = \text{const}$. Перемножив две постоянные, получают тоже постоянную величину (K_g):

Преобразуем выражение константы гидролиза в вид удобный для расчетов, умножив числитель и знаменатель на одну и ту же величину. Подобным образом находим константу гидролиза для соли, образованной слабой многоосновной кислотой. Например, для соли K_3PO_4 константа гидролиза будет рассчитываться по формуле. Для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, константа гидролиза будет равна:

Для соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, константа гидролиза будет равна:

Из выражений констант гидролиза следует, что чем слабее кислота или основание, образовавшее данную соль, тем больше константа гидролиза, тем в большей степени соль подвергается гидролизу.

Степень гидролиза (g или γ) – отношение числа молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул.

Степень гидролиза соли можно вычислить, зная константу гидролиза соли:

Концентрацию ионов H^+ или OH^- , образующихся при гидролизе соли, вычисляют используя константу гидролиза или степень гидролиза:

Пример 1. Вычислите pH и степень гидролиза соли в растворе карбоната натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

Решение. Запишем уравнение реакции гидролиза карбоната натрия.

При гидролизе образуется избыток ионов OH^- , следовательно, в растворе соли среда – щелочная. Вычислим концентрацию гидроксильных ионов, предварительно вычислив константу гидролиза:

Вычисление pH и степени гидролиза можно выполнить двумя способами.

А) Вычислим сначала концентрацию гидроксильных ионов, а затем степень гидролиза и pH.

Б) Вычислим сначала степень гидролиза, а затем концентрацию гидроксильных ионов и pH.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какой процесс называется гидролизом? Какие соли могут подвергаться гидролизу? Как протекает процесс гидролиза?

2. Что называется константой гидролиза и степенью гидролиза?

3. Какова взаимосвязь между степенью гидролиза соли и ее концентрацией?

4. Какая из указанных ниже солей подвергается гидролизу: $NaClO$, Na_2SiO_3 , $AlCl_3$, Na_2SO_4 , Al_2S_3 , $ZnSO_4$?

5. Какую реакцию среды должны показывать водные растворы нитрата бария, нитрата аммония, цианида калия, сульфата алюминия?

6. Определите характер среды в растворах солей ($\text{pH} < 7$, $\text{pH} = 7$ или $\text{pH} > 7$) в растворах солей: NH_4NO_3 , CH_3COONa , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 , MgCl_2 .

7. Какая из двух приведенных солей: а) Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 ; б) MgCl_2 и AlCl_3 ; в) ZnCl_2 и CdCl_2 будет подвергаться гидролизу в большей степени? Почему?

8. Усиление или подавление гидролиза цианида калия вызовет прибавление к раствору соли: а) кислоты, б) щелочи, в) хлорида аммония?

9. Усиление или подавление гидролиза хлорида олова(II) вызовет прибавление к раствору соли: а) кислоты, б) щелочи, в) хлорида аммония?

10. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза и pH в растворах солей: а) Na_2CO_3 ; б) NH_4Cl ; в) Na_3PO_4 ; г) FeCl_3 ; д) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

11. При сливании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 выпадает осадок гидроксида железа(III) и выделяется газ. Почему? Составьте соответствующие уравнения реакций.

12. При смешивании растворов солей хлорида хрома(III) и карбоната натрия образуется осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и выделяется газ. Объясните причину этого явления и напишите соответствующее уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном видах.

13. Какие вещества называются индикаторами? Можно ли при помощи индикатора отличить друг от друга растворы солей:

а) NaClO_4 и NaClO ;

б) BaCl_2 и ZnCl_2 ;

в) K_2CO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель работы

Знакомство с основными термодинамическими функциями состояния системы, основными началами термодинамики, с термодинамическими расчетами.

Краткие теоретические сведения

Выделение или поглощение энергии в ходе реакции зависит от соотношения количества энергии, затраченной на разрыв химических связей в исходных веществах и энергии, выделяющейся при образовании новых химических связей в продуктах реакции. Изучением превращения энергии в химических реакциях и способностью химических систем совершать полез-

ную работу занимается термохимия.

Системой называется тело или группа тел, отделенных от окружающей среды воображаемой или реальной границей раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой, различают три типа систем. В *изолированной* системе отсутствует обмен энергией и веществом. В *открытой* системе возможен обмен и энергией и веществом. В *закрытой* системе возможен обмен энергией и невозможен обмен веществом.

Изменение свойств системы определяется термодинамическими параметрами – давлением, концентрацией, температурой, объемом и др. и характеристическими функциями состояния – внутренней энергией U , энтальпией H , энтропией S и энергией Гиббса G . Характеристические функции состояния зависят только от начального и конечного состояния системы, но не от пути и способа, которым это состояние достигнуто.

Энергетический эффект химической реакции возникает за счет изменения в системе внутренней энергии U . Внутренняя энергия U – это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия.

Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой.

Упорядоченную форму передачи энергии называют *работой* A , неупорядоченную – *теплотой* Q . Количество работы, которое можно получить от системы в самых благоприятных условиях протекания процесса, ограничено, в то время как ограничений по количеству теплоты в пределах общей суммы энергообмена не существует.

Обычно в ходе химической реакции теплота или поглощается, при этом внутренняя энергия системы возрастает ($\Delta U > 0$, эндотермические реакции) или выделяется в окружающую среду, в этих случаях внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$, экзотермические реакции).

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии – *запас внутренней энергии системы остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой* (первый закон термодинамики). Для закрытых систем уравнение первого закона термодинамики имеет следующий вид:

$$Q = \Delta U + A.$$

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве), т. е. являются, соответственно, изобарными или изохорными процессами.

В изохорном процессе ($V = \text{const}$) поглощенная системой теплота идет полностью на увеличение запаса внутренней энергии, поскольку работа расширения при постоянном объеме равна нулю:

$$A = P \cdot \Delta V = 0; Q_v = \Delta U.$$

В изобарном процессе ($P = \text{const}$) совершается работа против внешнего (атмосферного) давления. Теплота, поглощенная в ходе реакции (Q_p), расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и совершение работы:

$$A = P \cdot \Delta V, Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

или

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1).$$

Раскроем скобки и сгруппируем члены с одинаковыми индексами:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумму $U + PV$ называют энтальпией системы и обозначают буквой H .

Энтальпия (теплосодержание системы) является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании или нагреве:

$$H = U + PV.$$

Следовательно, $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, т. е. теплота, поглощенная системой при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

При эндотермических реакциях энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$), а при экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$).

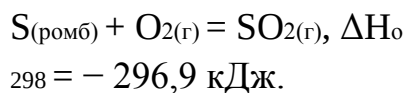
Таким образом, в изохорном процессе тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, а в изобарном процессе — измене _____ -

нию энтальпии системы. В термохимии принято, что в том случае, когда в результате реакции теплота выделяется, $\Delta Q > 0$, т. е.

$$Q_v = -\Delta U; Q_p = -\Delta H.$$

Для того чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных процессов, расчеты обычно относят к 1 молю вещества и условиям, принятым за стандартные: давление 101,3 кПа (1 атм.) и любая температура, чаще всего, 298 К (25 °С). Стандартные энергетические эффекты принято обозначать ΔH°_{298} , ΔU°_{298} (кратко ΔH° , ΔU°).

В термохимических расчетах используют термохимические уравнения. В них указывают тепловой эффект реакции, а также фазовое состояние и полиморфную модификацию компонентов реакции: г — газовое, ж — жидкое, к — кристаллическое, т — твердое, р — растворенное и др. Термохимическое уравнение горения ромбической серы в стандартных условиях имеет вид



Термохимические расчеты проводят, используя стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ. Стандартная энтальпия образования ΔH_0

обр — это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Из определения следует, что стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразные кислород, водород, жидкий бром, ромбическая сера, графит и др.), приняты равными нулю. Тепловой эффект приведенной выше реакции является энтальпией образования SO_2 ; $\Delta H_0(\text{SO}_2) = -296,9 \text{ кДж/моль}$. Стандартные энтальпии образования некоторых веществ приведены в табл. 3 приложения.

В основе термохимических расчетов лежит закон Г. И. Гесса (1840):

тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния реагентов и продуктов реакции.

Для расчета тепловых эффектов химических реакций используют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом числа молей участвующих в реакции веществ, т. е.

ΔH_0

$\text{х.р} = \sum \Delta H_0$

обр (продуктов) — $\sum \Delta H_0$

обр (исходных веществ).

Реакцию, идущую без воздействия внешних факторов, называют самопроизвольной. Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется _____ совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией;

2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния наибольшего беспорядка.

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$). Еще в прошлом веке Бертло и Томсен утверждали, что самопроизвольно могут протекать экзотермические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, т. е. уменьшением энтальпии. Однако некоторые самопроизвольные процессы являются эндотермическими. Например, растворение солей в воде, плавление льда, испарение воды.

Следовательно, уменьшение энтальпии — не единственный фактор, определяющий возможность протекания реакции. Все приведенные выше

самопроизвольные процессы сопровождаются переходом из упорядоченного состояния частиц в менее упорядоченное. *Степень беспорядка, или неупорядоченности, в системе характеризуется функцией состояния системы, называемой энтропией.* Энтропия является мерой вероятности состояния системы, ее величина пропорциональна логарифму термодинамической вероятности:

$$S = k \ln W,$$

где $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; W – термодинамическая вероятность состояния системы, т. е. число равновероятных микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Макросостояние характеризуется определенными значениями параметров системы (температуры, давления, объема и т. д.); микросостояние характеризуется определенным состоянием каждой частицы, входящей в состав системы. Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, обычно ее относят к 1 молю вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/моль · К.

В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии – это одна из формулировок второго начала термодинамики, определяющего направление самопроизвольного протекания процесса.

Энтропия возрастает при плавлении, растворении, кипении, диссоциации молекул и т. п. Процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Рассчитывают _____ изменение стандартной энтропии по уравнению ΔS_0

$$x.p = \sum S_0$$

$$\text{обр (продуктов)} - \sum S_0$$

$$\text{обр (исходных веществ)}.$$

Оба фактора – изменения энтальпии и энтропии – важны в оценке возможности совершения физического и химического превращения. Эти две величины объединены в уравнение

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

где ΔG – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом ΔG_0 образования простого вещества приравнивают нулю. Изменение свободной энергии равно полезной максимальной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе.

Все самопроизвольные физические и химические превращения идут в

направлении уменьшения энергии Гиббса. Они могут сопровождаться увеличением или уменьшением энтальпии и энтропии, но энергия Гиббса при этом всегда уменьшается. Реакции, в которых $\Delta G < 0$, идут *самопроизвольно в прямом направлении*. Если $\Delta G > 0$, то *самопроизвольно протекает обратная реакция*, а при значении $\Delta G = 0$ – *система находится в состоянии равновесия*.

Для нахождения изменения стандартной энергии Гиббса в реакции должны быть известны изменения стандартных энтальпии и энтропии, а также температура:

$$\Delta G_0$$

$$_{x,p} = \Delta H_0$$

$$_{x,p} - T \cdot \Delta S_0$$

$_{x,p}$.

Как и в случае с $\Delta H_{x,p}$ и $\Delta S_{x,p}$, изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G_0$$

$$_{x,p} = \Sigma \Delta G_0$$

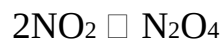
$$\text{обр(продуктов)} - \Sigma \Delta G_0 \text{ обр(исходных веществ)}.$$

Экспериментальная часть

О п ы т 1

Влияние температуры на направления химической реакции

Рассмотрим реакцию образования димера диоксида азота из диоксида



Красно-бурый газ Бесцветный газ

Рассчитайте изменение стандартной энтальпии реакции:

$$\Delta H_0$$

$$_{x,p} = \Sigma \Delta H_0$$

$$\text{обр (продуктов)} - \Sigma \Delta H_0$$

$$\text{обр (исходных веществ)}.$$

Ориентируясь на знак и величину ΔH реакции, предскажите вероятное направление вышеуказанной реакции (в прямом или обратном направлениях).

Рассчитайте изменение стандартной энтропии в реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$:

$$\Delta S_0$$

$$_{x,p} = \Sigma S_0$$

$$\text{обр (продуктов)} - \Sigma S_0$$

$$\text{обр (исходных веществ)}.$$

Ориентируясь на знак и величину ΔS_0

$_{x,p}$, предскажите вероятное на-

правление самопроизвольного течения реакции в сторону образования N_2O_4 или NO_2 .

Чтобы учесть влияние обоих факторов (ΔH и ΔS) на направление реакции $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, вычислите изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{x,p}$) по уравнению

$$\Delta G_{x,p} = \Delta H_{x,p} - T \cdot \Delta S_{x,p}.$$

По величине и знаку ΔG реакции предскажите состояние газовой смеси (смещение равновесия в сторону образования NO_2 или N_2O_4).

Как нужно изменить температуру (понижить или повысить), чтобы увеличить выход NO_2 , N_2O_4 ?

Подтвердите теоретические расчеты экспериментальными данными.

Поместите сосуд с газовой смесью ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$) в тающий лед (рис. 7.2). Отметьте изменение окраски, смещение равновесия в сторону образования N_2O_4 – бесцветного газа. Затем опустите этот сосуд с газовой смесью в кипящую воду. Отметьте изменение окраски: усиление красно-бурой окраски.

Рассчитайте температуру, при которой наступает химическое равновесие. По результатам расчетов составьте таблицу по форме табл. 7.1. В последней графе стрелкой покажите смещение равновесия реакции при изменении температуры.

Рис. 7.2. Установка для определения направления химической реакции: 1 – сосуд с газовой смесью ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$); 2 – стакан со льдом; 3 – стакан с кипящей водой

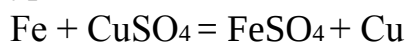
Таблица 7.1

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta H_{x,p}, \text{кДж}$	$\Delta S_{x,p}, \text{Дж/К}$	$\Delta G_{x,p}, \text{кДж}$	Направление реакции
0					
100					

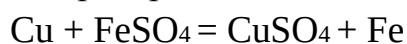
О п ы т 2

Определение направления окислительно-восстановительной реакции восстановления ионов меди железом

Возьмите два стакана объемом 250–500 мл. В один стакан налейте раствор сульфата меди (II), в другой – раствор сульфата железа (II). Опустите в стакан с раствором CuSO_4 железную пластину на 5–10 с (перед опытом тщательно вычистите пластину наждачной бумагой). В другой стакан с раствором FeSO_4 опустите медную пластину. В каком стакане произошла реакция (наблюдайте изменение поверхности пластины)? Проведите термодинамические расчеты, подтверждающие возможность взаимодействия по уравнению

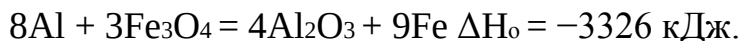


и опровергающие возможность реакции по уравнению



Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислите теплоту образования оксида железа, исходя из уравнения



Энтальпия образования оксида алюминия равна 1669 кДж/моль.

Решение. В основе термохимических расчетов лежит следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_0$$

$$x.p = \sum n \cdot \Delta H_0$$

$$\text{продуктов} - \sum n \cdot \Delta H_0$$

исходных в-в.

Распишем тепловой эффект реакции восстановления железа, используя это следствие:

$$\Delta H_0$$

$$x.p = (9 \cdot \Delta H_0(\text{Fe}) + 4 \cdot \Delta H_0(\text{Al}_2\text{O}_3) - (8 \cdot \Delta H_0(\text{Al}) + 3 \cdot \Delta H_0(\text{Fe}_3\text{O}_4)).$$

Поскольку энтальпии образования простых веществ равны нулю, а тепловой эффект реакции и энтальпия образования оксида алюминия даны в условии задачи, то можно рассчитать энтальпию образования оксида железа:

$$-3326 = [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1669)] - (8 \cdot 0 + 3\Delta H_0(\text{Fe}_3\text{O}_4)),$$

$$\Delta H_0(\text{Fe}_3\text{O}_4) =$$

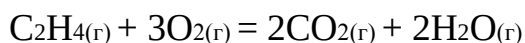
$$4 (1669) 3326$$

$$3$$

$$\cdot - +$$

$$= -1116,7 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 2. Вычислите изменение энтропии в реакции горения этана:



Решение. Термодинамическая функция энтропия S характеризует возможные состояния вещества и их непрерывные изменения. Чем больше таких изменений, тем больше беспорядок в системе, количественной характеристикой которого и служит энтропия.

Энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, т. е. подчиняется закону Гесса и следствию из него:

$$\Delta S_0$$

$$x.p = \sum n S_0$$

$$\text{продуктов} - \sum n S_0$$

исходных в-в.

По условию задачи нужно вычислить ΔS_0 реакции горения этана. Для этого из таблицы выпишем энтропии образования веществ и подставим их в

уравнение:

Вещество C_2H_4 (г) O_2 (г) CO_2 (г) H_2O (г)

S_0 , Дж/моль · К 219,45 205,03 213,65 188,72

ΔS_0

$$\begin{aligned}x.p. &= [2S_0(\text{H}_2\text{O}) + 2S_0(\text{CO}_2)] - [S_0(\text{C}_2\text{H}_4) + 3S_0(\text{O}_2)] = \\&= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 213,65) - (219,45 + 3 \cdot 205,03) = -29,80 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Пример 3. Возможна ли в стандартных условиях реакция $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$?

Решение. Для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, введена термодинамическая функция ΔG – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), определяющая влияние энтальпии и энтропии на ход реакции. Энергия Гиббса является функцией состояния системы, расчет ее ведут по формуле

ΔG_0

$x.p. = \Delta H_0$

$x.p. - T \Delta S_0$

$x.p.$

По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении реакции. Если $\Delta G_0 < 0$, возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо рассчитать энергию Гиббса реакции горения хлороводорода. Выпишем из справочных таблиц необходимые данные:

Вещество HCl (г) O_2 (г) Cl_2 (г) H_2O (г)

ΔH_0 , кДж/моль -92,31 0 0 -241,83

S_0 , Дж/моль · К -186,68 205,03 222,95 188,72

ΔH_0

$$\begin{aligned}x.p. &= [2\Delta H_0(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H_0(\text{Cl}_2)] - [4\Delta H_0(\text{HCl}) + \Delta H_0(\text{O}_2)] = \\&= [(2 \cdot (-241,83) + 2 \cdot 0) - [4 \cdot (-92,31) + 0]] = -112 \text{ кДж};\end{aligned}$$

ΔS_0

$$\begin{aligned}x.p. &= [2S_0(\text{H}_2\text{O}) + 2S_0(\text{Cl}_2)] - [4S_0(\text{HCl}) + 3S_0(\text{O}_2)] = \\&= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 222,95) - (4 \cdot 186,68 + 205,03) = -130 \text{ Дж/К} = -0,13 \text{ кДж/К};\end{aligned}$$

ΔG_0

$x.p. = \Delta H_0$

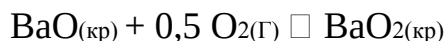
$x.p. - T\Delta S_0$

$x.p.; \Delta G_0$

$$x.p. = (-112) - 298 \cdot (-0,13) = -73,36 \text{ кДж}.$$

Энергия Гиббса химической реакции меньше нуля, следовательно, в стандартных условиях эта реакция возможна.

Пример 4. При какой температуре наступит равновесие в системе



если

ΔH_0

$_{\text{x.p}} = -81,51 \text{ кДж}$, а ΔS_0

$_{\text{x.p}} = -0,11 \text{ кДж/К}$?

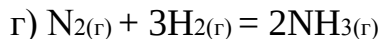
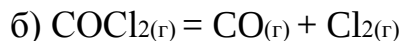
Решение. В состоянии равновесия энергия Гиббса равна нулю, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$. Из этого равенства можно рассчитать температуру, при которой наступит равновесие в системе:

$$T_p = \Delta H_0 / \Delta S_0; T_p = -85,61 / -0,11 = 731,9 \text{ К или } 458,9 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния системы: теплота, энтальпия, энтропия, работа расширения газа, свободная энергия Гиббса?
2. Какой смысл имеют знаки «плюс» или «минус» перед термодинамическими функциями: энтальпией, теплотой, работой, энтропией?
3. Опишите способ определения стандартной энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Объясните, почему результаты нейтрализации гидроксида натрия азотной, хлороводородной и серной кислотами одинаковы, но отличаются от результатов нейтрализации уксусной кислотой?
4. Сформулируйте первый закон термодинамики. Изменение теплоты реакции можно выразить через величины ΔH и ΔU . В чем различие между ними? Напишите уравнение связи ΔH и ΔU .
5. Величину ΔH или ΔU целесообразнее использовать при изучении химических реакций. Почему?
6. Сформулируйте закон Гесса, следствие из закона Гесса.
7. При образовании 1 моля газообразного HF выделилось 270,7 кДж теплоты. Чему равна стандартная энтальпия образования фтороводорода?
8. Вычислите изменение стандартной энтальпии при 298 К следующих реакций:
 - а) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) + 3,5 \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
 - б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
9. В смеси, состоящей из 22,4 л фтора и 44,8 л водорода, произошла реакция. Определите изменение стандартной энтальпии реакции.
10. Найдите знак изменения энтропии в следующих процессах:
 - а) сгорание водорода;
 - б) конденсация водяного пара;
 - в) разложение воды на водород и кислород;

- г) испарение ацетона;
д) замерзание воды;
е) растворение хлорида калия в воде;
и знак изменения энтропии в следующих реакциях:



11. Растворение гидроксида натрия в воде сопровождается увеличением температуры, при растворении же нитрата аммония температура уменьшается. В чем дело?

12. Для каких условий справедливо соотношение $\Delta H = T \cdot \Delta S$? При каких условиях это не так?

13. Вычислите стандартную энтропию испарения воды при условии, что $\Delta H_{\text{исп.}} = 41,0$ кДж/моль.

14. Возможна ли при комнатной температуре (298 К) реакция $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, если $\Delta H_{\text{x.p.}} = -185$ кДж/моль и $\Delta S_{\text{x.p.}} = 20$ Дж/(моль·К).

15. Вычислите величину изменения стандартной энергии Гиббса и определите возможность протекания реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при температурах 300 и 800 К.

16. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса:

- а) при постоянном давлении и температуре;
б) в изолированной системе?

17. Сформулируйте условия самопроизвольного протекания реакций, сопровождающихся:

- а) увеличением энтропии и энтальпии;
б) уменьшением энтальпии и энтропии;
в) увеличением энтропии и уменьшением энтальпии;
г) уменьшением энтропии и увеличением энтальпии.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Цель работы

Знакомство с закономерностями протекания химических реакций, факторами, влияющими на скорость реакции и на химическое равновесие.

Краткие теоретические сведения

Раздел химии, посвященный изучению скорости химических реакций, механизмов их протекания и факторов, влияющих на скорость реакции, называется *химической кинетикой*.

Скорость химической реакции равна изменению концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства. Реакция, протекающая в одной фазе, называется *гомогенной*, а реакция, протекающая на границе раздела фаз – *гетерогенной*. Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. В этом случае при неизменном объеме системы скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени:

$$V \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

$$\Delta C$$

$$= \pm$$

$$\Delta \tau$$

– средняя скорость реакции,

$$V \frac{dC}{d\tau}$$

$$dC$$

$$= \pm$$

$$d\tau$$

– истинная (мгновенная) скорость реакции,

где C – концентрация вещества, моль/л; ΔC – изменение концентрации веществ, моль/л; τ – промежуток времени, с; dC – бесконечно малое изменение концентрации; $d\tau$ – бесконечно малый промежуток времени.

Знак плюс в уравнении скорости необходим в том случае, когда

C – концентрация продуктов реакции ($dC/d\tau > 0$ и $V > 0$), и минус, когда скорость определяется по изменению концентрации исходных веществ ($dC/d\tau < 0$ и $V > 0$). При таком выборе знаков скорость реакции – величина всегда положительная.

Скорость реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора и других факторов.

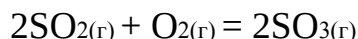
При протекании химической реакции необходимым (но недостаточным) условием взаимодействия веществ является столкновение частиц между собой. Число таких столкновений в единицу времени будет пропорционально количеству реагентов, т. е. их концентрации.

Зависимость *скорости* химической реакции *от концентрации* определяется законом действия масс (1864-1867 гг. Гульдберг и Вааге):

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению

концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Так, для гомогенной реакции (реагенты находятся в одной фазе)



$V_1 = k_1 [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$ – скорость прямой реакции,

$V_2 = k_2 [\text{SO}_3]^2$ – скорость обратной реакции,

где k_1, k_2 – константы скорости реакции, равные скорости реакции при концентрации веществ 1 моль. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, способа выражения концентрации, но не зависит от величины концентрации реагирующих веществ.

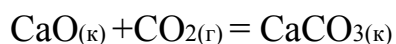
Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, и их скорость зависит от величины этой поверхности S . Например, скорость гетерогенной реакции с участием твердого вещества и реагента, находящегося в газообразном состоянии или в растворе, описывается уравнением

$$V = kC/S,$$

где C – концентрация реагента.

Таким образом, первой особенностью гетерогенных реакций является влияние на скорость процессов площади реакционной поверхности.

Если реакция идет на поверхности твердого вещества, то понятие «концентрация твердого вещества» в данном случае не имеет физического смысла. Конечно же, скорость реакции зависит от степени дисперсности (раздробленности) этого вещества, но это не находит отражения в законе действующих масс. Отсюда следует вторая особенность гетерогенных реакций, которая заключается в том, что *концентрации твердых веществ не включаются в кинетические уравнения, так как они постоянны*, например:



$$V = \frac{S \cdot k}{S}$$

$\cdot$

Обычно при записи кинетического уравнения символ S для простоты опускают.

Скорость химической реакции с ростом температуры почти всегда увеличивается. При небольшом изменении температуры в первом приближении соблюдается правило Вант-Гоффа.

При повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции возрастает примерно в 2–4 раза.

Сильную зависимость скорости химической реакции от температуры нельзя объяснить просто увеличением числа столкновений молекул между собой с ростом температуры. Причина заключается в резком возрастании с

ростом температуры числа «успешных столкновений», т. е. столкновений, которые заканчиваются образованием продуктов реакции. При повышении температуры существенно увеличивается доля молекул с энергией выше, чем энергия активации реакции E_a (активные молекулы), это приводит к существенному увеличению скорости реакции. E_a входит в уравнение Аррениуса в качестве показателя степени, *поэтому даже небольшое уменьшение энергии активации приводит к значительному возрастанию скорости реакции.*

Катализатор – это вещество, изменяющее скорость реакции, но не расходуемое при этом. *Катализ* – явление изменения скорости реакции в присутствии катализаторов. Если компоненты реакции и катализатор находятся в одной фазе, катализ называется *гомогенным*, если в разных фазах – *гетерогенным*.

Главная причина ускоряющего действия катализатора состоит в том, что он снижает энергию активации реакции за счет образования промежуточных соединений в гомогенных реакциях. При снижении активационного барьера реакции возрастает число активных молекул.

Для гетерогенного катализа с участием твердых катализаторов существует адсорбционная теория. На поверхности катализатора имеются активные центры, атомы которых обладают ненасыщенными валентностями, благодаря которым образуются неустойчивые поверхностные промежуточные соединения с веществом жидкой или газообразной фазы.

Под *химическим равновесием* понимают такое состояние обратимой реакции, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой ($V_1 = V_2$ – кинетическое условие химического равновесия).

Химическое равновесие неизменно при постоянстве внешних условий (С, Т, Р). Изменение этих условий приводит к нарушению равновесия. Но через некоторое время снова наступает равенство скоростей прямой и обратной реакций и устанавливается новое состояние равновесия. Значение константы равновесия при этом остается неизменным. Переход системы из одного состояния равновесия в другое называется *смещением равновесия*.

Направление смещения равновесия в зависимости от изменения концентрации, температуры и давления определяется принципом Ле Шателье: *Если изменить одно из условий, определяющих положение равновесия (давлениеи концентрацию, температуру), то в системе усиливаются те процессы, которые ослабляют произведенные изменения.*

В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание смещает равновесие в сторону реакции, идущей с поглощением тепла; при повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, сопровождающейся уменьшением объема системы; увеличение концентрации исходного вещества

смещает равновесие в сторону прямой реакции, увеличение концентрации продукта реакции – в обратном направлении.

Экспериментальная часть

О п ы т 1

Зависимость скорости реакции от концентрации

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ удобно исследовать на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой, идущего по реакции



Образующаяся в результате окислительно-восстановительного процесса сера вызывает помутнение раствора. Однако помутнение становится заметным после того, как концентрация серы достигнет определенной величины. Время τ от начала реакции (началом реакции считается момент сливания растворов) до заметного помутнения раствора зависит от скорости реакции V . Это дает возможность судить об относительной скорости реакции: чем больше скорость, тем меньше время.

Приготовьте три раствора различной концентрации. Для этого возьмите три сухие пробирки, внесите в первую 4 капли 1 н. раствора тиосульфата натрия и 8 капель воды, во вторую 8 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 4 капли воды, в третью 12 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирку осторожно встряхните.

Добавьте в первую пробирку одну каплю 0,5 н. раствора серной кислоты, одновременно включите секундомер. Измерьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметного помутнения. То же сделайте со второй и третьей пробирками.

Постройте график зависимости скорости V (ось ординат) от концентрации C (ось абсцисс). Согласно закону действия масс зависимость скорости реакции от концентрации должна выражаться прямой линией, проходящей через начало координат. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации. Результаты опыта занесите в таблицу, составленную по форме предложенной преподавателем.

О п ы т 2

Зависимость скорости реакции от температуры

В три пробирки внесите 1 н. раствор тиосульфата натрия, в другие три – по 10 капель 0,5 н. раствора серной кислоты и опустите в них пипетки. По одной пробирке с тиосульфатом натрия и серной кислотой поставьте в большой стакан, держите при комнатной температуре. Остальные попарно поместите в два других больших стакана, опустите в них термометры, налейте в один стакан воды, нагретой до 25 °С, в другой – до 35 °С, в третий – до 45

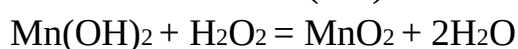
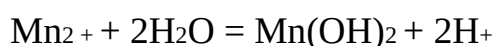
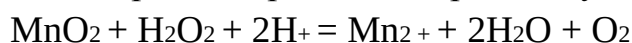
°С. Следите за тем, чтобы температура растворов не поднималась выше указанной. Нагретые растворы одновременно слейте попарно, тотчас включите секундомер, определите время до начала появления помутнения. Полученные данные занесите в таблицу

Чему равен температурный коэффициент изучаемой реакции?

О п ы т 3

Влияние катализатора на скорость реакции

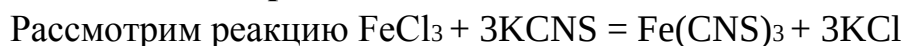
Изучите влияние гетерогенного катализатора (MnO_2) на скорость разложения пероксида водорода. Предполагается, что реакция с участием диоксида марганца протекает через следующие стадии:



В пробирку внесите 10 %-й раствор пероксида водорода. Отметьте, что в обычных условиях заметного разложения пероксида водорода не наблюдается. Добавьте в пробирку несколько крупинок диоксида марганца. Наблюдайте энергичное выделение газа и с помощью тлеющей лучинки убедитесь _____, что это кислород. Составьте уравнение реакции.

О п ы т 4

Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие



Из веществ, участвующих в этой реакции, только роданид железа интенсивно окрашен в красный цвет. Поэтому всякое изменение его концентрации сказывается на интенсивности изменения окраски раствора. Это позволяет наблюдать, в каком направлении смещается равновесие при изменении концентрации исходных веществ или продуктов реакции.

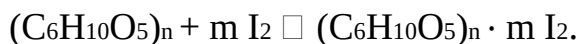
В четыре пробирки внесите по 5–7 капель 0,0025 н. раствора хлорида железа (III) и роданида калия. Получите интенсивно-красный раствор – цвет образующегося роданида железа (III). Оставьте одну из четырех пробирок с раствором для сравнения, в первую из оставшихся добавьте одну каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – одну каплю насыщенного раствора роданида калия, в третью – несколько кристалликов хлорида калия. Наблюдайте изменение окраски растворов. О чем оно свидетельствует? Напишите выражение для константы равновесия реакции. Результаты опытов сведите в таблицу.

О п ы т 5

Влияние температуры на химическое равновесие

Влияния температуры на смещение равновесия изучается на процессе

образования соединения включения (клатратного соединения) между крахмалом, состав которого можно выразить формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$, и йодом I_2 по обратимой реакции



Синий

В пробирку налейте 4-5 мл водного раствора йода. Добавьте 2–3 капли раствора крахмала (крахмального клейстера). Отметьте происходящие изменения. Содержимое пробирки тщательно перемешайте интенсивным встряхиванием или стеклянной палочкой. Полученный синий раствор разлейте пополам в две пробирки.

Одну оставьте в качестве контрольного образца (эталона), а содержимое второй нагрейте, не доводя его до кипения. Отметьте при этом произошедшие изменения в сравнении с контрольным образцом.

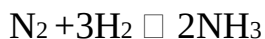
Охладите нагретую пробирку сначала на воздухе, а затем под струей холодной водопроводной воды – синее окрашивание появляется вновь. Объясните наблюдаемое явление на основе принципа Ле Шателье.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Как изменится скорость реакции образования аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, если увеличить давление в системе в два раза и увеличить объем газовой смеси в три раза?

Решение. Для того чтобы началась химическая реакция, необходимо выполнение условия $\Delta G < 0$. Это условие необходимо, но недостаточно. Оно указывает на то, что нет энергетического запрета на протекание реакции, однако скорость ее может быть настолько мала, что реакция практически не идет.

По условию задачи меняется объем и давление в системе, которые тесно связаны с изменением концентрации компонентов реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает закон действующих масс. Запишем уравнение реакции и по закону действующих масс вычислим скорость реакции:



$$V = k[N_2] \cdot [H_2]^3$$

Чтобы увеличить давление в системе в два раза, можно в два раза уменьшить объем, при этом во столько же раз увеличится концентрация каждого компонента, и скорость реакции в этих случаях будет представлена формулой

$$V' = k' [2N_2] \cdot [2H_2]^3 = k' \cdot 16 [N_2][H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей реакций до и после увеличения давления:

$$V$$

$$\begin{aligned}
 & V \\
 & , \\
 & = \\
 & 3 \\
 & 2 \ 2 \\
 & 3 \\
 & 2 \ 2 \\
 & k \cdot 16 [N] [H] \\
 & k [N] [H] \\
 & ' . \\
 & \dots \\
 & = 16.
 \end{aligned}$$

Таким образом, при увеличении давления в два раза скорость реакции увеличится в 16 раз.

Пример 2. В каком направлении сместится равновесие в следующих реакциях:

1. $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \Delta H_0 = -41,84 \text{ кДж};$
2. $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)} \Delta H_0 = 92,40 \text{ кДж};$
3. $\text{H}_{2(г)} + \text{S}_{(тв)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(г)} \Delta H_0 = -20,50 \text{ кДж},$

при повышении температуры, понижении давления и увеличении концентрации водорода?

Решение. Химическое равновесие в системе устанавливается при постоянстве внешних параметров (Р, С, Т и др.) Если эти параметры меняются, то система выходит из состояния равновесия и начинает преобладать прямая или обратная реакции. Влияние различных факторов на смещение равновесия отражено в принципе Ле Шателье. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т. е. реакции, идущей с поглощением тепла. Первая и третья реакции – экзотермические ($\Delta H_0 < 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной реакции, а во второй реакции ($\Delta H_0 > 0$) – в сторону прямой реакции.

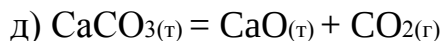
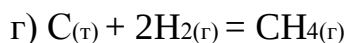
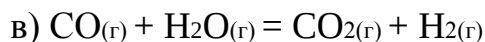
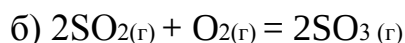
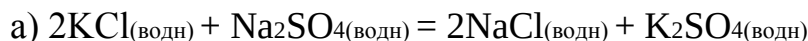
При понижении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, то есть в сторону большего давления. В первой и третьей реакциях в левой и правой частях уравнения будет одинаковое число молей газов (2–2 и 1–1 соответственно). Поэтому изменение давления не вызовет смещения равновесия в системе. Во второй реакции в левой части 4 моля газов, в правой – 2 моля, поэтому при понижении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции.

При увеличении концентрации компонентов реакции равновесие смещается в сторону их расхода. В первой реакции водород находится в продуктах, и увеличение его концентрации усилит обратную реакцию, в ходе которой он расходуется. Во второй и третьей реакциях водород входит в число исходных веществ, поэтому увеличение его концентрации смещает равновесие в сторону прямой реакции, идущей с расходом водорода.

Контрольные вопросы и задачи

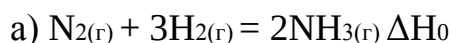
1. Объясните, что означают термины: скорость реакции, константа скорости.
2. В каких единицах измеряется скорость химической реакции?
3. Сформулируйте определение обратимой и необратимой реакции.
4. Какую зависимость выражает закон действия масс. Напишите уравнение скорости для реакций
$$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$$
$$\text{C}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$$
5. Как зависит скорость реакции от температуры? Что называется энергией активации? Что такое активные молекулы?
6. От каких факторов зависит скорость гомогенной реакции? Гетерогенной? Приведите примеры.
7. Какие вещества называются катализаторами? Каков механизм ускоряющего действия катализатора?
8. Что называется химическим равновесием? Почему оно называется динамическим? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными?
9. Что называют константой химического равновесия? Зависит ли она от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления? Каковы особенности математической записи для константы равновесия в гетерогенных системах?
10. Напишите математические формулы для расчета скорости реакций, протекающих между: а) водородом и кислородом; б) оксидом азота (II) и кислородом; в) диоксидом углерода и раскаленным углем; г) азотом и водородом с образованием аммиака. Как изменятся скорости реакций при увеличении в два раза концентрации обеих веществ?
11. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры на 50 градусов, если температурный коэффициент равен 3?
12. Напишите уравнение констант равновесия следующих реакций,

учитывая агрегатное состояние веществ:

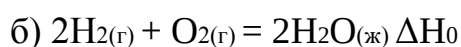


В каком направлении будет смещаться равновесие при повышении давления?

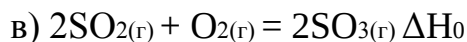
13. В каком направлении будет смещаться равновесие при повышении температуры и давления для следующих реакций:



$x.p < 0$;



$x.p < 0$;



$x.p > 0$;



$x.p < 0$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы

Ознакомиться с процессами окисления, восстановления атомов в химических реакциях, понятием степени окисления атомов в соединениях, научиться составлять электронный баланс и подбирать коэффициенты в сложных уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Краткие теоретические сведения

Окислительно-восстановительными реакциями называют такие реакции, в которых происходит смещение или полный переход валентных электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим атомам, молекулам или ионам, что вызывает изменение степени окисления атомов реагирующих веществ.

Степенью окисления, или окислительным числом, считают электрический заряд, который возник бы у иона в предположении того, что каждая электронная пара, образующая в молекуле ковалентную связь, полностью перешла бы на орбиталь более электроотрицательного атома.

Например, в соединении H_2S две электронные пары, образующие ковалентные связи, смещены к атому S как более электроотрицательному. Если

условно допустить полное их смещение, то атом S получит заряд -2 , а каждый из атомов H $+1$, т. е. $H_2 + S_{-2}$.

Таким образом, степень окисления – это условный заряд атома элемента в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит из ионов.

Степень окисления может иметь отрицательные, положительные и нулевые значения. Отрицательная степень окисления ($-$) определяется числом принятых электронов, положительная степень окисления ($+$) – числом отданных электронов. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю. Степень окисления атомов обозначают цифрами с предшествующим знаком $+$ или $-$, которые проставляются у атома в правом верхнем углу. Определение степени окисления атомов (ст. ок.) в соединениях проводят, учитывая следующее:

1. Водород проявляет степень окисления $+1$, например, $H + 2O$ (исключение – гидриды металлов $Na + H^-$, $Ca + 2H^-$ и т. д.).

2. Кислород имеет степень окисления -2 , например, $H + 2O_{-2}$ (исключение – пероксиды $H + 2O_{-1}$, $Na + 2O_{-1}$ и фторид кислорода $O + 2F_{-2}$).

3. Степень окисления атома в простом веществе, а также степень окисления молекулы в целом равна нулю. Например, H_2
 O_2
 Cl_2
 $(H_2SO_4)_0$,
 $(H_2O)_0$.

4. У атомов элементов главных подгрупп, проявляющих постоянную валентность, совпадающую с номером группы, I, II, III степень окисления равна $+1$, $+2$, $+3$. Например, $Li + Cl^-$, $Ba + 2Cl^-$
 2 , $Al + 3Cl^-$
 3 .

5. Степень окисления элемента в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона. Например, $Na + I^-$, $Mg + 2Cl^-$

2, $\text{Al}^{+3}\text{Br}^-$

3.

6. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

В качестве примера определим степень окисления серы в соединениях H_2SO_3 и H_2SO_4 .

В H_2SO_3 степень окисления водорода +1, кислорода –2, тогда степень окисления серы (X) определяется из уравнения $(+1) \cdot 2 + X + (-2) \cdot 3 = 0$, отсюда $X = +4$, то есть H_2

$^{+4}\text{S}^{+4}\text{O}_2^-$

3. Аналогично найдем степень окисления серы (X)

в H_2SO_4 : $(+1) \cdot 2 + X + (-2) \cdot 4 = 0$, $X = 6$, т. е. H_2

$^{+6}\text{S}^{+6}\text{O}_2^-$

4. Степень окисления

марганца в $\text{K}^{+}\text{Mn}^{+7}\text{O}_2^-$

4, хрома в K_2

$^{+6}\text{Cr}^{+6}$

2

$^{+7}\text{O}_7$, хлора в $\text{K}^{+}\text{Cl}^{+5}\text{O}_2^-$

3.

Высшая положительная степень окисления элемента в соединениях равна его высшей валентности и совпадает с номером группы Периодической системы, в которой находится данный элемент. Исключение составляют кислород, фтор, бром, астат, полоний, железо, медь, серебро, золото. Большинство благородных газов и некоторые другие элементы. Для неметаллов сумма низшей отрицательной и высшей положительной степеней окисления равна восьми.

Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями, а сам процесс отдачи электронов – окислением. Атомы, молекулы или ионы, принимающие электроны, называются окислителями, а процесс присоединения электронов – восстановлением.

Таким образом, окислитель, принимая электроны, восстанавливается, а восстановитель окисляется. В реакциях эти два процесса происходят одновременно. Причем число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, принимаемых окислителем.

Процесс окисления сопровождается увеличением степени окисления соответствующих элементов, а восстановления – наоборот, понижением степени окисления элементов, входящих в состав окислителя:



2O_2

2

–

$2 \text{H}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ - \text{окисление},$

4

$1 \text{O}_2 + 4\bar{e} = 2\text{O}^{2-} - \text{восстановление},$

где H_2 – восстановитель; O_2 – окислитель.

Соединения, в состав которых входят элементы в своей максимальной степени окисления, могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей, например, HN^{+5}O_3 , K_2

$+\text{Cr}^6$

2

$+\text{O}_7, \text{KMn}^{+7}\text{O}_4.$

Соединения, содержащие элементы в их минимальной степени окисления, выступают только в качестве восстановителей, например, H_2S^{-2} , N^{-3}H_3 .

Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, способны проявлять как окислительные свойства (при взаимодействии с более сильными восстановителями), так и восстановительные (при взаимодействии с более сильными окислителями), например, в соединениях HN^{+3}O_2 , $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_4$, H_2O^-

2 атома азота, серы и кислорода находятся в промежуточной степени окисления.

Например, в соединениях $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, Mn^{+4}O_2 , $\text{Mn}^{+2}\text{SO}_4$ марганец находится в максимальной, промежуточной и минимальной степенях окисления. Поэтому он является только окислителем, окислителем и восстановителем и только восстановителем соответственно.

Наиболее используемые окислители – это галогены, KMnO_4 , K_2MnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_2 , H_2O_2 , H_2SO_4 (конц), HNO_3 , Ag_2O , PbO_2 , ионы Ag^+ , Au^{2+} , гипохлориты, хлораты и восстановители: металлы, водород, углерод, CO , H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , HI , HBr , HCl , SnCl_2 , FeSO_4 .

Существует два основных способа составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и ионно-электронный метод.

Основным принципом при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, как и любой химической реакции, является равенство числа одних и тех же атомов до и после реакции, а также равенство суммы зарядов исходных и конечных веществ.

В основе обоих методов лежит правило равенства числа электронов, отданных восстановителем, с числом электронов, принятых окислителем.

Мы воспользуемся более простым методом электронного баланса, ко-

торый основан на сравнении степеней окисления атомов исходных веществ и продуктов реакции.

Составим уравнение реакции взаимодействия сульфата железа (II) с перманганатом калия в присутствии серной кислоты.

1. Запишем схему реакции:



2. Определим степень окисления элементов:

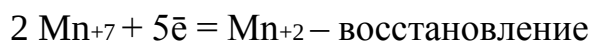
Как видно, степень окисления меняется только у марганца и железа, у первого она понижается (восстановление), у второго – повышается (окисление).

Далее составляем электронные уравнения, отражающие процессы отдачи и присоединения электронов:



восстановитель,

10



окислитель.

Как видно, Mn^{+7} принимает 5 электронов, а 2 иона Fe^{2+} отдают два электрона. Кратное число отдаваемых и принимаемых электронов равно 10. Отсюда легко найти коэффициенты перед окислителем и восстановителем в уравнении реакции



Подведем баланс всех атомов в левой и правой частях уравнения и определим коэффициенты при всех веществах. В последнюю очередь уравниваются атомы водорода в молекуле H_2O :



Число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения одинаково и равно 40, значит, данное уравнение составлено правильно.

Как правило, число промежуточных уравнений исключают и записывают лишь одно уравнение.

Экспериментальная часть

О п ы т 1

Простые вещества и элементарные ионы

А. Взаимодействие металлического железа с ионом водорода. В пробирку с 3–4 каплями 0,5 н. раствора серной или соляной кислот опустите несколько кусочков чистого железа. Отметьте выделение водорода.

Проведите качественную реакцию на обнаружение ионов Fe^{2+} , добавив раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в результате чего получается турнбулева синь

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Б. *Взаимодействие металлического цинка с ионом меди Cu^{2+}* . Кусочек металлического цинка опустите в раствор сульфата меди (5-6 капель). Отметьте изменение поверхности цинка и цвет раствора.

Для обеих реакций напишите электронные уравнения, подберите коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

О п ы т 2

Окислительные свойства перманганата калия

В три пробирки внесите по 3-4 капли 0,1 н. раствора перманганата калия KMnO_4 . В первую добавьте 2-3 капли 0,5 н. раствора серной кислоты, ($\text{pH} < 7$), во вторую ($\text{pH} > 7$) – 2-3 капли 0,5 н. раствора щелочи; в третьей пробирке $\text{pH} = 7$. Затем в каждую из пробирок внесите по несколько кристалликов сульфита натрия Na_2SO_3 и перемешайте. Через некоторое время отметьте изменение окраски растворов во всех трех пробирках. Напишите уравнения соответствующих реакций, учитывая, что фиолетовая окраска характерна для иона MnO_4^-

–, зеленая – для иона MnO_4^{2-}

2–, слабо-розовая, почти

бесцветная – для иона Mn^{2+} . Осадок бурого цвета характеризует диоксид марганца MnO_2 . Для каждой реакции составьте схему перехода электронов и расставьте коэффициенты.

О п ы т 3

Окислительно-восстановительные свойства элемента

в зависимости от его степени окисления

А. *Действие серной кислоты и сероводорода на иодид калия*. В две пробирки с раствором иодида калия KI (по 3 капли в каждой) прибавьте по 2-3 капли: в первую – концентрированной серной кислоты, во вторую – свежеприготовленной сероводородной воды. Как объяснить появление желтой окраски йода только в одной из пробирок? Напишите уравнение реакции, считая, что серная кислота восстанавливается до сероводорода.

Б. *Взаимодействие сульфита натрия с сероводородом*. Следует ли ожидать протекания окислительно-восстановительного процесса, если к 3 каплям 0,1 н. раствора сульфита натрия Na_2SO_3 , подкисленного 3 каплями 0,1 н. серной кислоты, добавить несколько капель свежеприготовленного раствора сероводородной воды? Проверьте свое предположение опытом. Напишите уравнение реакции, учитывая _____, что сера в обоих соединениях переходит

в свободное состояние. Укажите окислитель и восстановитель.

В. *Взаимодействие сероводорода с дихроматом калия*. К 2-3 каплям

раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ прибавьте столько же 2 н. серной кислоты и по каплям добавляйте сероводородную воду до изменения окраски раствора и появления серы в коллоидном состоянии. Напишите соответствующее уравнение реакции.

Г. *Влияние степени окисления серы на характер взаимодействия ее с перманганатом калия.* В три пробирки внесите по 3 капли растворов перманганата калия $KMnO_4$ и 0,1 н серной кислоты. Отметив окраску полученного раствора, добавьте в первую пробирку свежеприготовленную сероводородную воду, во вторую – кристаллы сульфита натрия Na_2SO_3 , в третью – несколько капель концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см³). Размешайте содержимое всех пробирок стеклянными палочками и установите по изменению окраски, между какими веществами протекла реакция.

Напишите соответствующие уравнения реакций, учитывая, что практически бесцветным является ион Mn^{2+} , помутнение раствора в первой пробирке обусловлено выделением серы. В каждом случае укажите степень окисления серы и ее роль в данном окислительно-восстановительном процессе. Почему в одной из пробирок реакция не идет?

Из экспериментальных данных сделайте выводы: об окислительных и/или восстановительных свойствах атомов, находящихся в низшей, высшей и промежуточной степенях окисления. Дайте теоретическое обоснование.

О п ы т 4

Окислительно-восстановительная двойственность
пероксида водорода

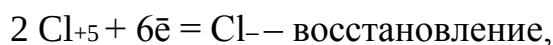
А. *Взаимодействие пероксида водорода с сульфидом свинца.* Внесите в пробирку две капли (0,1 н.) нитрата свинца (II) $Pb(NO_3)_2$, добавьте 2 капли сероводородной воды и наблюдайте выделение черного осадка PbS . Прибавьте в пробирку 3–5 капель 3 %-го раствора пероксида водорода. Наблюдайте изменение цвета осадка, обусловленное окислением сульфида свинца в сульфат. Чем является H_2O_2 (окислителем или восстановителем) в данной реакции?

Б. *Взаимодействие пероксида водорода с диоксидом свинца.* В пробирку внесите по 3 капли 3 %-го раствора H_2O_2 и 0,2 н. раствора азотной кислоты, добавьте несколько кристалликов PbO_2 . Наблюдайте бурную реакцию растворения PbO_2 с выделением кислорода и образованием иона Pb^{2+} . Что подтверждает образование желтого осадка PbI_2 при добавлении иодида калия? Окислителем и восстановителем является H_2O_2 при взаимодействии с PbO_2 ? Сделайте общее заключение об окислительно-восстановительных свойствах пероксида водорода.

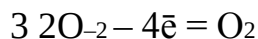
Примеры решения типовых задач

П р и м е р 1. Реакция внутримолекулярного окисления-восстановле-

ния, в которой атомы окислителя и восстановителя входят в состав одной молекулы:



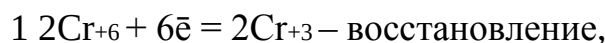
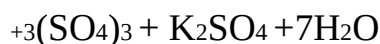
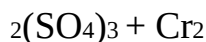
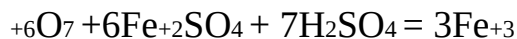
12



0 – окисление.

Так как в молекуле кислорода содержится два атома O_2 , то в процессе окисления удваивается восстановитель 2O_{2-} и электроны $4\bar{e}$.

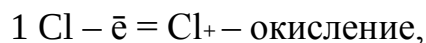
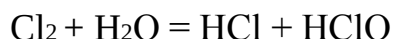
П р и м е р 2. Реакция межмолекулярного окисления, в которой атомы окислителя и восстановителя находятся в разных веществах:



6



П р и м е р 3. Реакция самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования), в которой окислителем и восстановителем является атом одного и того же элемента:



1



Контрольные вопросы и задачи

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что называется степенью окисления, как она определяется у элементов в сложных соединениях?
3. В чем заключается сущность процессов окисления и восстановления?
4. Какие простые вещества элементов периодической системы Д.И. Менделеева обладают наиболее сильными окислительными и восстановительными свойствами?
5. Назовите часто применяемые окислители и восстановители.
6. Какие из приведенных ниже уравнений являются окислительно-восстановительными? Укажите в них окислитель и восстановитель. Ответ мотивируйте:

- а) $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- б) $2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- в) $\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HBr} + \text{H}_3\text{PO}_3$
- г) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$
- д) $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$
- е) $\text{Mn(OH)}_2 + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- ж) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

7. Пользуясь периодической системой Д.И. Менделеева, укажите, как будут изменяться восстановительные свойства атомов в группе галогенов и в группе щелочноземельных металлов.
8. Между какими из элементов Fe, S, Br, Na, Cs, I, Se, Ra могут протекать окислительно-восстановительные процессы? Напишите схему этих процессов.
9. Окисление или восстановление происходит при переходах:
 - а) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ для азота;
 - б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CrSO}_4$ для хрома;
 - в) $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4$ для марганца;
 - г) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$ для марганца?
10. Подберите коэффициенты для следующих окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса и укажите окислители и восстановители:
 - а) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - б) $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
 - в) $\text{AgNO}_3 + \text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ag} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - г) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{HCl} + \text{Al} \rightarrow \text{MoCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 - д) $\text{I}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - е) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{ZnSO}_4$
 - ж) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - з) $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Цель работы

Ознакомление с процессами химической и электрохимической коррозии, протекающими в различных средах, и некоторыми методами борьбы с коррозией.

Краткие теоретические сведения

Металлы и изделия из них, соприкасаясь с воздухом, водой и различными агрессивными реагентами, постепенно подвергаются разрушению, коррозии.

Коррозия – это разрушение металла в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуют продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

Коррозия протекает с уменьшением энергии Гиббса. Поэтому эти процессы протекают самопроизвольно. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в конечном счете в окружающем пространстве.

Безвозвратные потери от коррозии составляют до 15 % от ежегодного производства металлов. Цель борьбы с коррозией – это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народно-хозяйственное значение.

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

Химическая коррозия характерна для сред, непроводящих электрический ток. По условиям протекания коррозионного процесса различают: а) газовую коррозию – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах; б) коррозию в неэлектролитах – агрессивных органических жидкостях.

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Электрохимическая коррозия может протекать: а) в электролитах – в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде; б) в атмосфере любого влажного газа; в) в почве.

Особым видом электрохимической коррозии следует считать *коррозию за счет внешнего электрического тока*.

Наибольший вред наносит электрохимическая коррозия, причиной которой может быть неоднородность поверхности металла и различные металлические и неметаллические примеси.

В этом случае наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают электрические процессы (перенос электронов от одного участка к другому).

Механизм электрохимической коррозии. Коррозия металла в средах, имеющих ионную проводимость, протекает через анодное окисление металла $M - n\bar{e} \rightarrow M_{n+}$ и катодное восстановление окислителя $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$

Окислителями при коррозии служат молекулы кислорода, хлора, ионы водорода, железа (III), нитрат-ионы и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается восстановление кислорода:

в нейтральной или щелочной среде – $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$

в кислой среде – $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$

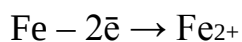
и выделение водорода – $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$

Коррозия с участием кислорода называется коррозией с *кислородной деполяризацией*; коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с *водородной деполяризацией*.

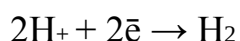
Кроме электрохимических реакций при коррозии обычно протекают вторичные химические реакции, например, взаимодействие ионов металла с гидроксид-ионами, концентрация которых повышается в результате катодных реакций $M_{n+} + n OH^- = M(OH)_n$

Как видно, процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах. Основным отличием является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри металла. Химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а лишь в виде теплоты. Схема электрохимической коррозии железа в контакте с никелем в среде электролита – серной кислоты приведена на рис. 12.1.

Железо как металл с меньшим значением стандартного электродного потенциала является анодом и, соответственно, окисляется:



На катодных участках (никель) происходит восстановление окислителя – ионов водорода:



Катодные и анодные участки в металле чередуются и имеют очень малые размеры, т. е. речь идет о *микроанодах* и *микрокатодах* и соответственно о коррозионных *микроэлементах*.

Скорость коррозии тем больше, чем дальше в ряду стандартных электродных потенциалов расположены те металлы, из которых образовался гальваническая пара.

На скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Чем выше его кислотность (т. е. меньше pH), а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно возрастает коррозия с ростом температуры.

Некоторые металлы при соприкосновении с кислородом воздуха или в агрессивной среде переходят в *пассивное* состояние, при котором резко замедляется коррозия. Например, серная и азотная кислоты, концентрация ко-

торых близка к 100 %, легко пассивируют железо и оно практически не взаимодействует с кислотами. Причина заключается в том, что на поверхности металла образуется плотная оксидная пленка, которая препятствует контакту металла со средой.

Защитная пленка всегда имеется на поверхности алюминия. Подобные пленки в сухом воздухе образуются также на Be, Cr, Zn, Ta, Ni, Cu и других металлах. При определенных условиях кислород является наиболее распространенным пассиватором.

Защита от коррозии. Выбор способа защиты металлических изделий от коррозии определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (металлические и неметаллические); в) электрохимическая защита; г) изменение свойств коррозионной среды; д) рациональное конструирование изделий.

Легирование металлов. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, алюминий и др. Введение некоторых добавок к сталям (титана, меди, хрома и никеля) приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, предохраняющие сплав от дальнейшей коррозии.

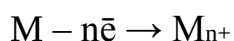
Защитные покрытия. Это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для защиты их от коррозии. Выбор вида покрытия чаще всего зависит от условий, в которых используется металл.

Металлические покрытия. Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, серебро и др.), так и их сплавы (латунь, бронза). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на катодные и анодные. К *катодным* относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве примеров катодных покрытий стальных изделий можно привести медь, никель, серебро. При повреждении покрытия (или наличии пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной материал служит анодом и растворяется, а материал покрытия – катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород. *Анодные* покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стальных изделиях. В этом случае основной металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует. Потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия.

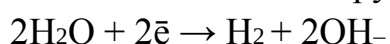
Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как органическими, так и неорганическими. Защитное действие этих покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. В качестве *неорганических* покрытий применяются неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. К *органическим* относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

Электрохимическая защита. Метод основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала – *протектора*, а также *катодной* (катодная защита) или *анодной* (анодная защита) *поляризации* за счет извне приложенного тока. Наиболее применима электрохимическая защита в коррозионных средах с хорошей ионной проводимостью. Катодная защита используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей; ее также применяют к шлюзовым воротам, подводным лодкам, водным резервуарам и пр.

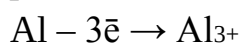
Сущность *катодной* защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод, который растворяется:



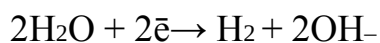
а на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород:



При *протекторной* защите к изделию присоединяют металл или сплав, потенциал которого значительно отрицательнее потенциала металла изделия – *протектор*. В качестве материала протекторов используют сплавы алюминия, магния и цинка. В коррозионной среде металл протектора растворяется:



а на изделии выделяется водород:



Изменение свойств коррозионной среды. Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах обычно протекает коррозия с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (гидразин, сульфиты и т.п.). Агрессивность среды может уменьшаться также при снижении концентрации ионов водорода. Для защиты от коррозии широко применяют *ингибиторы* –

вещества, при добавлении которых в небольших количествах в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла. Ингибиторы применяют главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора.

Механизм действия значительного числа ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности и последующем торможении анодных или катодных процессов.

Рациональное конструирование изделий. Оно должно исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных с точки зрения коррозии участков в изделиях или конструкциях, а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

Экспериментальная часть

О п ы т 1

Удаление защитной пленки с металла

Для проведения опыта вам понадобятся две стеклянные пробирки, в каждую внесите 1,5-2,0 мл дистиллированной воды и несколько крупинок металлического магния. Почему магний в этих условиях не взаимодействует с водой?

В одну из пробирок добавьте 6 капель насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl . Объясните активное растворение магния в этой пробирке. Записать уравнения протекающей реакции.

О п ы т 2

Коррозия при контакте различных металлов

Согнутую под углом стеклянную трубку закрепите в штативе и заполните 0,01 н. раствором серной кислоты. В одно из отверстий трубки поместите медную пластину, в другое – цинковую так, чтобы пластины не соприкасались. Наблюдайте выделение водорода на поверхности цинка и его отсутствие на поверхности меди.

Приведите пластинки в контакт друг с другом. Чем объяснить появившееся выделение водорода на поверхности меди? Как влияет контакт с медью на коррозию цинка? Напишите схему действия возникшего гальванического микроэлемента.

О п ы т 3

Катодные и анодные защитные металлические покрытия

Две пробирки заполните наполовину дистиллированной водой, добавьте по 2-3 капли раствора серной кислоты и гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – качественного реактива на ионы железа (II), растворы перемешать. В одну пробирку опустите полоску оцинкованного железа (железа, покрытого цинком), в другую – полоску луженого железа (железа, покрытого

оловом). Через 1-2 мин наблюдайте изменение окраски раствора в пробирке с луженым железом. Синий цвет раствора обусловлен появлением в растворе ионов железа (II), которые с гексацианоферратом (III) калия образуют турнбулеву синь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Почему цвет раствора в пробирке с оцинкованным железом остался без изменения? Составьте схемы электрохимической коррозии, протекающей в обеих пробирках.

О п ы т 4

Коррозия железа в различных электролитах

Для проведения опыта вам понадобятся 5 стеклянных пробирок, наполовину заполненных растворами следующих электролитов: 1 – дистиллированной водой; 2 – водным раствором NaCl ; 3 – водным раствором MgCl_2 ; 4 – водным раствором NaOH ; 5 – водным раствором HCl . В каждую из пробирок добавьте 2–3 капли гексацианоферрата (III) калия и поместить железную пластину (или гвоздь). Объясните происходящие процессы, сравните интенсивность коррозии железа в различных средах, запишите уравнения коррозионных процессов. Выводы оформите в виде таблицы

О п ы т 5

Протекторная защита стали

В два стеклянных стаканчика налейте по 10 мл разбавленной (~10 %) серной кислоты и по 2–3 капли гексацианоферрата (III) калия. В один стаканчик опустите стальную пластинку, в другой – стальную пластинку, соединенную металлическим проводником с цинковой пластинкой. Объясните коррозию железа в одном из стаканчиков и ее отсутствие в другом.

О п ы т 6

Нанесение гальванического покрытия

Никелирование меди. Никелирование проводят в кислых растворах при $\text{pH} = 5\text{--}5,5$. Для проведения опыта вам понадобится электролизер, заполненный раствором электролита, содержащим NiSO_4 (100 г/л), H_3PO_4 (10 г/л), NaCl (15 г/л). Фосфорная кислота в электролите поддерживает необходимую для никелирования кислотность. Ионы Cl^- , адсорбируясь на поверхности никеля, препятствуют образованию оксидных пленок, тем самым предотвращают пассивацию анода.

Растворимый никелевый анод и предварительно обезжиренный и промытый водой медный катод опустите в электролизер. Подсоедините электроды металлическим проводником к источнику постоянного тока. Оптимальная плотность тока при никелировании составляет 1-2 А/дм². Наблюдайте осаждение никелевой пленки на медном катоде. Сделайте вывод об окончании процесса. Ответьте на вопросы. Почему на катоде осаждается никель, а не восстанавливается протон? Почему на аноде не выделяются газообразные продук-

ты окисления? Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Примеры решения типовых задач

Пр и м е р 1. К какому типу относится оловянное покрытие на стали и на меди? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии луженых стали и меди при нейтральной реакции среды и 298 К? Напишите уравнения катодных и анодных реакций.

Р е ш е н и е. 1. Оловянное покрытие на стали будет катодным, т.к. стандартный электродный потенциал олова (E_0

$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14 \text{ В}$) более поло-

жителен, чем потенциал железа (E_0

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ В}$).

2. Покрытие из олова на меди будет анодным, т.к. потенциал олова (E_0

$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,14 \text{ В}$) более отрицателен, чем потенциал меди (E_0

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ В}$).

При атмосферной коррозии в нейтральной среде при 298 К будут протекать _____ следующие реакции.

В первом случае:

анодное разрушение железа $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$

и катодное восстановление окислителя $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

Во втором случае:

анодное окисление олова $\text{Sn} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$

и катодное восстановление окислителя $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

Пр и м е р 2. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

Р е ш е н и е. 1. Катодными покрытиями для кобальта будут являться все металлы с большими значениями стандартных электродных потенциалов, т. е. те, которые в ряду напряжений металлов стоят справа от него. Например, никель, олово, свинец и т.д.

Во влажном воздухе при нарушении целостности катодного покрытия будет происходить окисление основного металла, т. е. кобальта:

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

а на катоде (например, из никеля) будет восстанавливаться окислитель окружающей среды:

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

Схема коррозии кобальта *в среде соляной кислоты* будет отличаться от вышеупомянутой лишь тем, что в качестве окислителя выступают ионы

водорода H^+ среды, которые и будут восстанавливаться на катоде: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

2. Анодными покрытиями для кобальта будут являться все металлы с более отрицательным значением стандартного электродного потенциала, т. е. стоящие в ряду напряжений металлов слева от кобальта. Например, кадмий, хром, алюминий и др.

При нарушении целостности анодного покрытия окислению подвергается металл покрытия и до тех пор, пока не разрушится покрытие, основной металл будет сохраняться.

Во влажном воздухе анодное окисление металла-покрытия, например, кадмия $Cd - 2e^- = Cd^{2+}$ и катодное восстановление окислителя $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.

В среде соляной кислоты анодное окисление кадмия $Cd - 2e^- = Cd^{2+}$ и катодное восстановление ионов водорода $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое коррозия металлов? Классифицировать коррозию по механизмам ее протекания.
2. Охарактеризуйте сущность электрохимической коррозии.
3. Что такое гальванические микроэлементы? Какие процессы протекают по анодному и катодному механизмам при коррозии в кислой и нейтральной средах.
4. Что такое кислородная и водородная деполяризация?
5. От каких факторов зависит скорость коррозии?
6. Почему в железной бочке можно хранить сильно концентрированную и нельзя хранить разбавленную серную кислоту?
7. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой – катодным? Составьте уравнения соответствующих процессов.
8. Перечислите известные методы защиты металлов от коррозии. Чем следует руководствоваться при их выборе?
9. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
10. Напишите уравнения электродных реакций, протекающих при катодной защите стальных труб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елфимов В.И. Основы общей химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.И. Елфимов. - М.: ИНФРА-М, 2015. - 256 с. - ЭБС «Znanium. com» - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=469079>
2. Иванов В.Г. Основы химии [Электронный ресурс]: учебник / В.Г. Иванов, О.Н. Гева. - М.: КУРС: ИНФРА-М, 2014. - 560 с. - ЭБС «Znanium. com» - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=421658>
3. Болтromeюк В.В. Общая химия [Электронный ресурс]: учебник/ В.В. Болтromeюк. — Минск: Высшая школа, 2012. — 624 с. - ЭБС «Znanium. com» - Режим доступа: <http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=508578>
4. Коровин Н.В. Общая химия. , 3-е изд.- М.: Высшая школа, 2006.
5. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2006.- 632 с.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия.- М.: Высшая школа, 2005. - 679с.
7. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия. –Томск: изд-во ТПУ, 2004. - 142с.
8. Смолова Л.М. Руководство к практическим занятиям по общей химии – Томск: изд-во ТПУ, 2010.
9. Стась Н.Ф., Лисецкий В.Н. Задачи, вопросы и упражнения по общей химии. Томск: изд. ТПУ, 2006.
10. Стась Н.Ф., Плакидкин А.А., Князева Е.М. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии. – 2007.
11. Стась Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии. –2006. - 73 с.
12. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М.: Высшая школа, 1994

Информационно-телекоммуникационные ресурсы сети «Интернет»

1. Пакет программ «Виртуальная лаборатория».
2. <http://chemistry.ru/>
3. <http://chemistry.narod.ru/>
4. <http://www.himhelp.ru/>
5. <http://www.xumuk.ru/>
6. <http://www.hij.ru/>