

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

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

Ю. А. Михайленко

Химия

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления
подготовки 270800.62 «Строительство» в качестве электронного
издания для использования в учебном процессе

Кемерово 2012

Рецензенты:

Угляница Андрей Владимирович - декан факультета наземного и подземного строительства КузГТУ, д.т.н., профессор, председатель учебно-методической комиссии по направлению подготовки 270800.62 «Строительство».

Исакова Ирина Валериевна - к.х.н., старший преподаватель кафедры химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов.

Михайленко Юлия Александровна. Химия: методические указания к лабораторным занятиям [Электронный ресурс]: для студентов 1 курса направления подготовки 270800.62 «Строительство» для всех профилей и направлений / Ю. А. Михайленко. – Электрон. издан. – Кемерово : КузГТУ, 2012. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) ; зв. ; цв. ; 12 см. – Систем. требования : Pentium IV; ОЗУ 8 Мб ; Windows 2003; (CD-ROM-дисковод); мышь. – Загл. с экрана.

Подготовлено по дисциплине «Химия». В методических указаниях изложены такие темы, как «Основные понятия и законы химии», «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика», «Растворы», «Окислительно-восстановительные реакции», «Электрохимия». При прохождении лабораторного практикума студентами приобретаются навыки самостоятельного проведения химического эксперимента. Эти знания необходимы для решения экологических, сырьевых и энергетических проблем, стоящих перед обществом. Методическое указание может оказать существенную помощь студентам при подготовке к лабораторным занятиям, при решении домашних заданий, при выполнении контрольных заданий и при подготовке к зачету по указанной учебной дисциплине.

Авторы, принимавшие участие в разработке лабораторных работ: Т. В. Буланова, Ю. А. Михайленко, В. В. Ченская, Н. А. Золотухина, Е. В. Цалко, Л. Л. Прилепская, О. А. Кузнецова.

© КузГТУ

© Ю. А. Михайленко

1. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Целью изучения курса «Химия» является формирование современного химического мировоззрения и навыков самостоятельной работы, необходимых для использования химических знаний при изучении специальных дисциплин и дальнейшей практической деятельности.

В области химии студент должен иметь представление: об основных объектах химии и химических процессах; о взаимосвязи состава, структуры, свойств и реакционной способности химических веществ; об основных закономерностях эволюции химических систем; о глобальных проблемах экологии и путях их решения, об основных методах защиты окружающей среды.

При составлении программы учитывалось современное состояние химической науки.

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

Лабораторные работы приносят пользу лишь в том случае, если выполняются сознательно, не механически.

Перечень лабораторных работ

№	Тема занятия	Объем в часах	
		Очная	Заочная
1	Техника безопасности. Правила работы в химической лаборатории. Классификация и номенклатура неорганических веществ	3	1
3	Измерение термодинамических характеристик химических процессов	2	1
5	Кинетика химических реакций. Химическое равновесие	2	1
7	Защита лабораторных работ	2	
9	Окислительно-восстановительные реакции	2	1
11	Гальванические элементы. Направление окислительно-восстановительных процессов	2	
12	Электролиз водных растворов	2	
14	Коррозия металлов	2	
Итого:		17	4

Поэтому перед каждым лабораторным занятием студент должен быть теоретически подготовлен. С целью проверки знаний и готовности студентов к практическим работам в начале занятия проводится их опрос. Для выполнения лабораторных работ студенты объединяются в бригады по два человека; состав бригады сохраняется на все время выполнения практикума.

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

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

Лабораторный журнал

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

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

В лабораторном журнале необходимо записать:

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

В случае работы с прибором следует нарисовать его схему.

Итоги выполнения лабораторных работ

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

Защита лабораторных работ проводится в форме беседы. Студенты, защищающие работу должны:

- уметь изложить технику опытов;
- уметь дать теоретическое объяснение результатов опытов;
- предъявить результаты выполненного самостоятельного задания.

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

2. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

9. Не пробуйте вещества на вкус. Помните: многие вещества ядовиты.

11. При определении вещества по запаху не наклоняйтесь над горлом сосуда, не вдыхайте пары и газы полной грудью.

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

13. Осторожно обращайтесь с растворами кислот и щелочей: они могут вызвать ожоги, порчу одежды. В случае попадания капель этих растворов на стол, одежду или руки немедленно смойте их водой и сообщите преподавателю.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Оказание помощи при несчастных случаях

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

При порезах стеклом из раны удаляют осколки, промывают ее раствором перманганата калия, пероксида водорода или спиртом, края обрабатывают спиртовым раствором йода. Затем накладывают повязку из бинта.

При ожогах кожи концентрированными растворами кислот место ожога промывают большим количеством **холодной** воды или 2 %-м раствором гидрокарбоната натрия (сода). Затем накладывают повязку из

ваты, смоченной 3 %-м раствором перманганата калия.

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

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

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

3. ОБОРУДОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЛАБОРАТОРНОЙ ТЕХНИКЕ

Оборудование

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

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

К группе специального назначения относятся те предметы, которые употребляются для одной какой-либо цели, например: аппарат Киппа (прибор для получения газа), приборы для определения температуры кипения и плавления и др.

Спиртовка

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

Зажигайте спиртовку только спичкой. Пламя спиртовки гасите только колпачком.

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



Рис. 1. Спиртовка

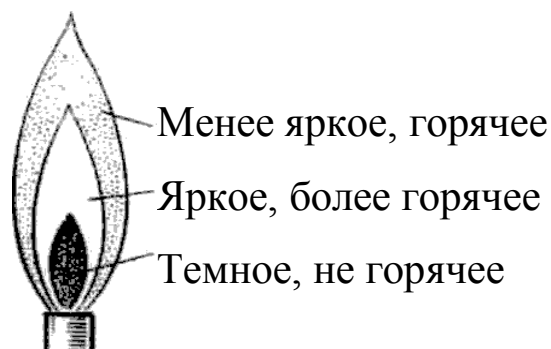


Рис. 2. Строение пламени

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

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

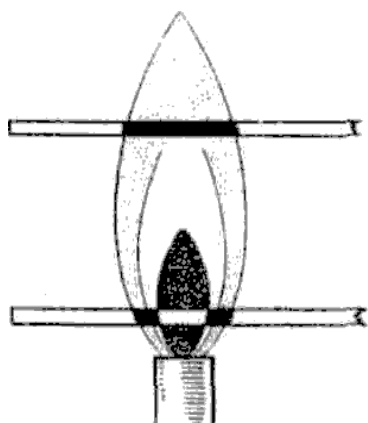


Рис.3. Обугливание лучинки в различных частях пламени

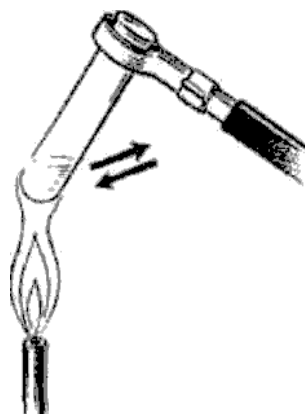


Рис.4. Нагревание пробирки с помощью держателя

Таким образом, нагревание необходимо проводить только в верхней части пламени: оно оптимально горячее (рис. 4).

Нагревательные приборы

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

Металлический штатив

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

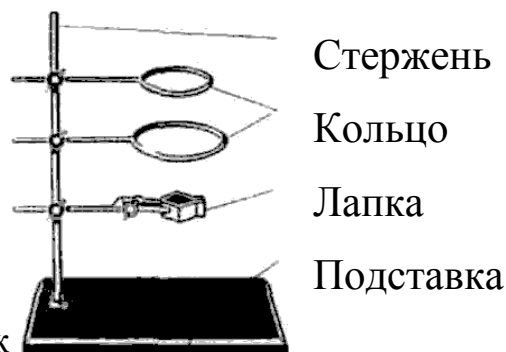


Рис. 5. Металлическ

Эксикатор

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

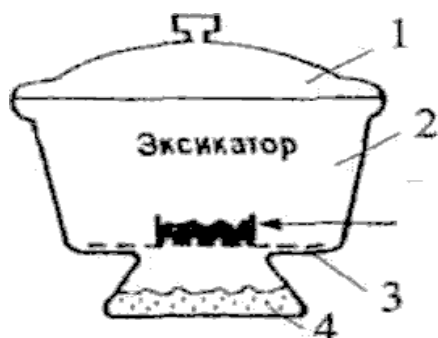


Рис. 6. Эксикатор:

- 1 – крышка;
- 2 – собственно эксикатор;
- 3 – фарфоровая вкладка;
- 4 – осушающий агент

Внутри эксикатора, на дно верхней части эксикатора, над нижней конусообразной частью, обычно кладут фарфоровую вкладку.

Эксикаторы очень часто приходится переносить с места на место, и при этом часто крышка соскальзывает и разбивается. Поэтому при переноске эксикатора обязательно нужно придерживать крышку (рис. 7).



Рис. 7. Положение рук при переноске эксикатора

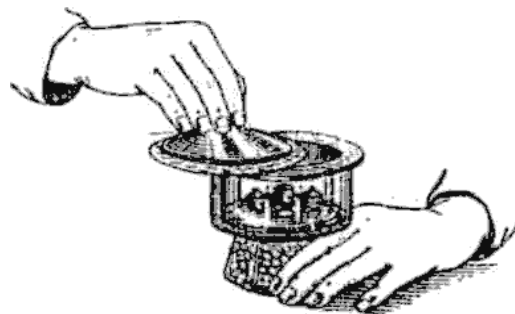


Рис. 8. Открывание эксикатора

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

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

Весы и правила взвешивания на технохимических весах

В лабораторной практике пользуются **технохимическими весами**, для аналитических целей (анализа веществ) пользуются специальными более точными весами (точность взвешивания $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$ г). Технохимические весы позволяют взвешивать с точностью 10^{-2} г. Технохимические весы (рис. 9) обычно помещают непосредственно в лаборатории. Весы смонтированы на подставке, имеющей установочные винты **2**, с помощью которых весы устанавливаются горизонтально, по отвесу **1**. Главной частью весов является колонка с коромыслом **5** и чашками **4** для взвешивания. На коромысле **5** имеются три трехгранные призмы и два регулировочных винта **6**. Одна из призм находится посередине коромысла, ребро ее опирается на колонку.

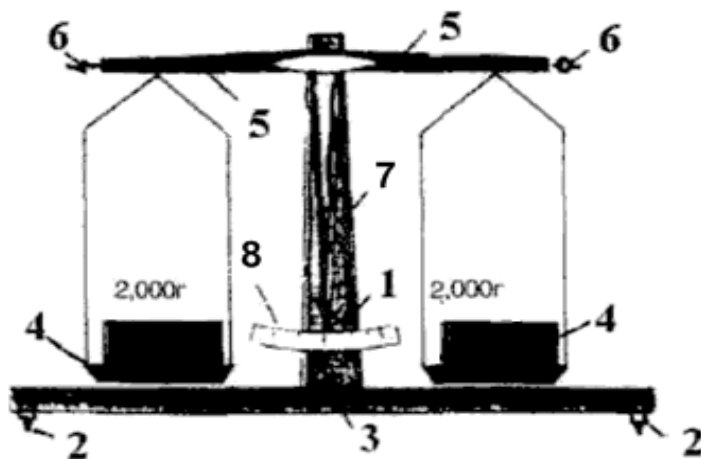


Рис. 9. Технохимические весы: 1 – отвес; 2 – установочные винты; 3 – арретир; 4 – чашки; 5 – коромысло; 6 – регулировочные винты; 7 – стрелка; 8 – шкала

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

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

Правила взвешивания на теххимических весах

1. Весы нельзя переносить с места на место.
2. Обращаться с весами надо очень аккуратно.
3. В начале работы следует проверить:
 - а) по отвесу – горизонтально ли стоят весы; неправильность положения устраняется с помощью установочных винтов;
 - б) по отклонению стрелки от середины шкалы;
 - в) в обе стороны во время качания при открытом арретире – находятся ли весы в равновесии.Открывать и закрывать арретир всегда следует медленным и плавным движением, а не рывком. При открытом арретире стрелка исправных весов будет все время колебаться. Совершенно недопустимо успокаивать ее рукой и подводить к нулевому делению. Для нахождения нулевой точки весов разность отклонений стрелки в ту и другую сторону от середины шкалы делят пополам. Если нулевая точка отстоит более чем на 1,5 деления от середины шкалы, весы следует отрегулировать осторожным вращением поворотных грузиков 6.
4. На чашки весов нельзя ставить горячие или грязные предметы. Никакие вещества нельзя взвешивать непосредственно на чашке весов. Сначала взвешивают пустой сосуд, потом взвешивают его с веществом и по разности находят массу вещества. Небольшие количества негигроскопичных веществ можно взвешивать на часовом стекле или листе гладкой бумаги.
5. Класть на весы разновесы и взвешиваемые предметы, а также снимать их с чашек можно только при арретированных весах.
6. Взвешиваемый предмет надо класть на левую чашку весов, а разновесы – на правую и никогда не класть разновесы на чашку весов рядом со взвешиваемым предметом.
7. Разновесы следует брать только пинцетом; они должны находиться или на чашке весов, или на своих местах в коробке, которую нужно тут же закрывать.
8. Для одной работы все взвешивания должны производиться на одних и тех же весах и одними и теми же разновесами. Пользуясь набором разновесов (гирьками от 100 до 1 г и пластинами от 500 до 10 мг), можно составить любую массу от 0,010 до 211,010 г.

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

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

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

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

Тара для взвешивания

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



Рис. 10. Бюксы



Рис. 11. Чашки Петри



Рис. 12. Чашки Коха

Посуда

Стеклянная посуда

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

Пробирки используют обычно для проведения в них качественных реакций.

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

Колбы плоскодонные – для приготовления и хранения растворов

Колбы круглодонные наиболее часто используют для проведения синтезов.

Воронки предназначены для переливания жидкости.

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

Мерная посуда

Мерной называют посуду, применяемую для измерения объема жидкости.

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



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

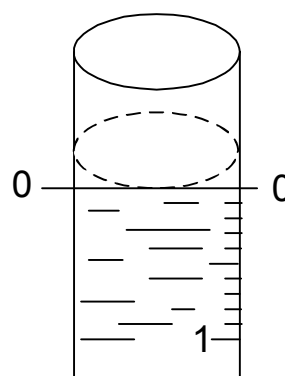


Рис. 14. Определение объема жидкости по низу мениска.

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

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

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

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

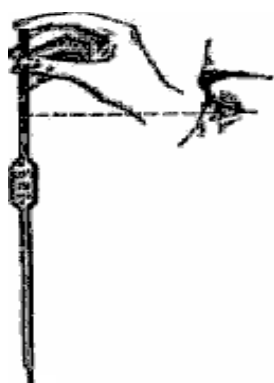


Рис. 15. Положение пипетки при установлении мениска на уровне метки



Рис. 16. Выливание раствора из пипетки

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

Фарфоровая посуда

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

Наиболее часто в лаборатории применяются:

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

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

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



Рис. 17. Набор фарфоровых стаканов

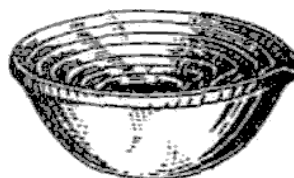


Рис. 18. Набор фарфоровых выпарительных чашек

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

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

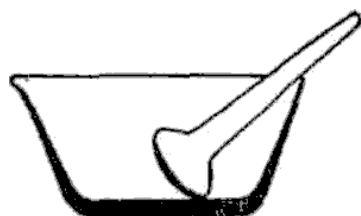


Рис. 19. Ступка с пестиком

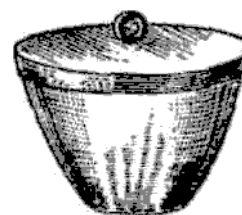


Рис. 20. Фарфоровый тигель

В данных методических указаниях представлены наиболее

применимые в лабораторной практике оборудование и химическая посуда.

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

4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева, З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Гаперова. – Л.: Химия, 1986. – 288 с.

2. Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1973. – 717 с.

3. Гуров, А. А. Химия / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко, В. Н. Шаповал. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. – 748 с.

4. Практикум по неорганической химии / под. ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: «Академия», 2004. – 384 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Тема: Классификация неорганических веществ

Цель работы: ознакомиться с номенклатурой неорганических веществ; изучить характерные химические свойства основных классов неорганических соединений.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Классификация неорганических веществ

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

Любая химическая формула построена из символов элементов, предложенных Я. Берцелиусом. ИЮПАК одобрил следующие групповые названия: актиниды или актиноиды (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Mb, No, Lr); щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr); щелочно-земельные металлы (Ca, Sr, Ba, Ra); халькогены (O, S, Se, Te, B); галогены (F, Cl, Br, I, As); лантаноиды или лантаниды (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu); благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Химические элементы объединены в таблицу элементов Д.И. Менделеева. Элементы условно делят на металлы и неметаллы. К неметаллам относят все элементы VIIA группы (благородные газы) и VII A группы (галогены), элементы VIA группы (кроме полония), элементы азот, фосфор, мышьяк (VA группы), углерод, кремний (IVA группа), бор (IIIA группа), а также водород. Остальные элементы относятся к металлам.

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

В номенклатуре присоединения состав простых (бинарных) соединений может быть описан последовательным перечислением названий элементов, групп или их производных вместе с числовыми приставками (префиксами), например: Mg-(моно) магний, Hg-(моно) ртуть, O₃-трикислород, P₄-тетрафосфор, S₈-октасера. При составлении названий веществ обычно применяют русские наименования элементов, например O₂ – диоксиген. По традиции для некоторых элементов в производные термины вводят корни их латинских наименований:

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

Например: карбонат, манганат, сульфид, силикат.

Используют следующие числовые приставки, образованные от греческих числительных:

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

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

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

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

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

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

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

Для катиона O_2^+ можно использовать также специальное название: O_2^+ – катион диоксигенила.

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

H^- — гидрид-ион
 Cl^- — хлорид-ион
 S^{2-} — сульфид-ион

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

I_3^- — триодид (1-)-ион
 S_4^{2-} — тетрасульфид (2-)-ион
 Te_6^{2-} — гексателлурид (2-)-ион

Многоатомные катионы, которые образуются при добавлении к нейтральным молекулам одного или большего числа протонов, называют, добавляя суффикс **-оний** к названию нейтральной молекулы или корню элемента, например: пропаноний $CH_3COCH_3H^+$, фосфоний PH_4^+ .

Для ряда многоэлементных катионов сохраняются тривиальные названия: сульфоний — H_3S^+ , оксоний — H_3O^+ , нитрозил — NO^+ , гидразиний (1+) — $N_2H_5^+$, гидразиний (2+) — $N_2H_6^{2+}$, пиридиний — $C_5H_6N^+$; для некоторых из них утверждены систематические названия: NH_4^+ — аммоний, $N_2H_5^+$ — диазоний (1+), $N_2H_6^{2+}$ — диазоний (2+).

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

SO_4^{2-} — тетраоксосульфат (2-)-ион
 SO_3^{2-} — триоксосульфат (2-)-ион
 $S_2O_3^{2-}$ — триоксотисульфат (2-)-ион

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

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

CN^- — цианид
 $ОН^-$ — гидрид
 $NHOH^-$ — гидроксиамид
 NH_2^- — амид

Названия соединений, состоящих из электроположительной и электроотрицательной составляющих (оксидов, гидроксидов, солей, кислот), образуют тремя способами: с помощью числовых приставок, числа Штока (указывают степень окисления центрального атома) или числа Эвенса-Бассета (указывают заряд иона). По современным правилам ИЮПАК чтение формул начинают с катиона, то есть слева направо. В

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

ИЮПАК:	ИЮПАК:
Cr ₂ O ₃ — дихром триоксид	H ₃ AsO ₄ — триводород тетраоксоарсенат
хром (III) оксид	водород тетраоксоарсенат (V)
хром (3+) оксид	водород тетраоксоарсенат (3-)

Россия: оксид хрома (III)	Россия: тетраоксоарсенат (V)
	водорода
оксид хрома (3+)	тетраоксоарсенат (3-) водорода
триоксид дихрома	тетраоксоарсенат триводорода

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

AsH ₃ — арсин	NH ₃ — азидоводород
HCN — циановодород	H ₂ O — вода
HBr — бромоводород	H ₂ S — сероводород
HCl — хлороводород	NH ₃ — аммиак
HF — фтороводород	N ₂ H ₄ — гидразин
HI — иодоводород	NH ₂ OH — гидроксилламин

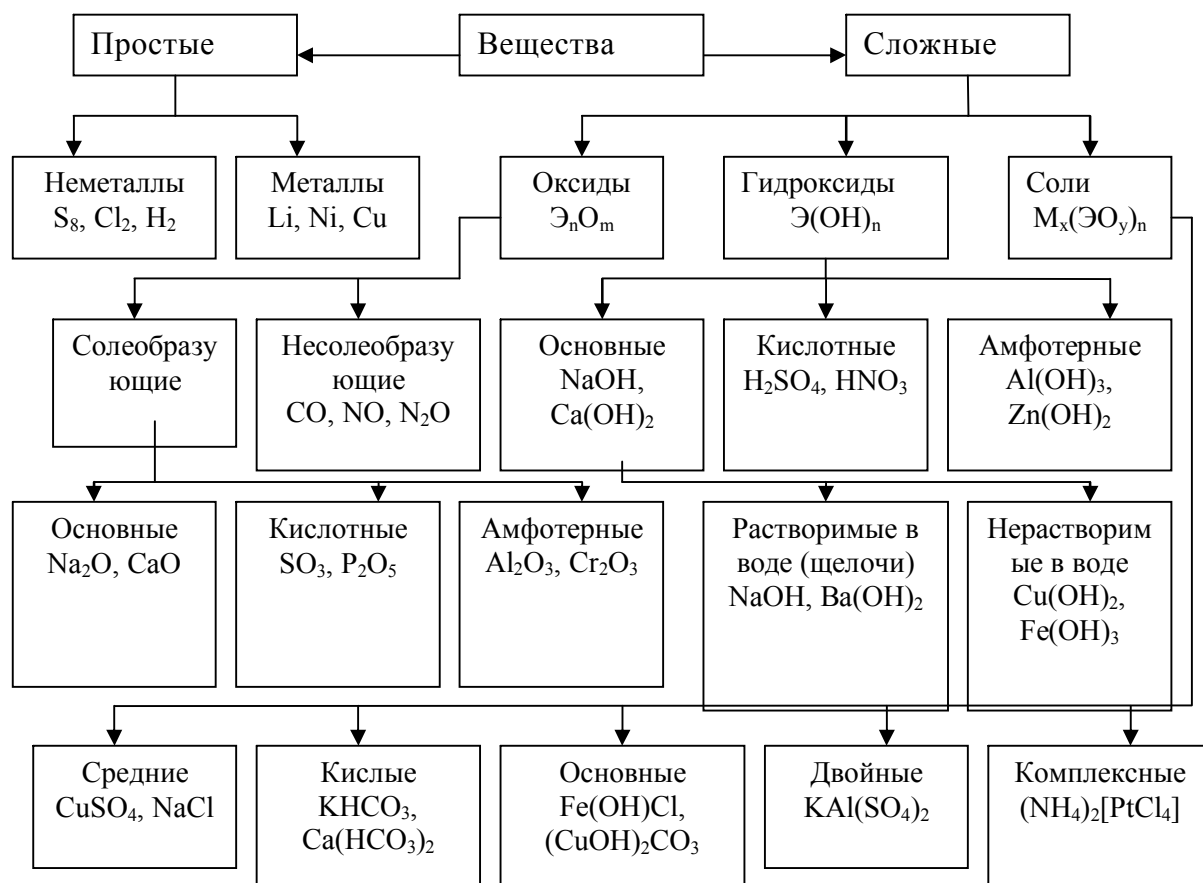
Координационная номенклатура была разработана для неорганических координационных соединений.

Заместительная номенклатура нашла широкое применение для органических соединений, но она употребляется и в неорганической химии, в частности для соединений, родственных гидридам, в которых водород заменён на радикал, например: (CH₃)₂Cl₃P – диметилтрихлорофосфоран.

Классы неорганических соединений

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

Классификацию основных классов неорганических соединений можно представить следующей схемой:



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

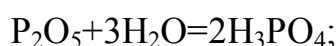
Кислотные гидроксиды (кислоты) содержат атомы водорода, которые способны замещаться на атомы металла, причём атомы водорода в формулах кислотных гидроксидов ставят на первое место, например: H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3 , а не $SO_2(OH)_2$, $NO_2(OH)$, $CO(OH)_2$. Общая формула – H_xEO_y , где EO_y – кислотный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

Названия кислородсодержащих кислот, в которых степень окисления кислородообразующего элемента (центрального атома) равна номеру группы в периодической системе элементов (высшая степень окисления), образуются от названия элемента с добавлением суффикса **-н** (**-ов** или **-ев**) и окончания **-ая**, например: HNO_3 – азот-н-ая кислота, H_3AsO_4 – мышьяк-ов-ая кислота, H_2SiO_3 – кремни-ев-ая кислота. При меньшей степени окисления центрального атома название кислот образуется с суффиксом –

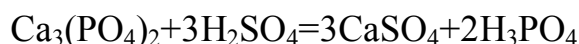
ист-. Например, HNO_2 – азот-ист-ая кислота, H_2SO_3 – серн-ист-ая кислота. В названиях бескислородных кислот к наименованию элемента добавляют слово “водородная”. Например, HCl – хлороводородная, H_2S – сероводородная. Примеры названия кислот по ИЮПАК: HNO_3 – водород триоксоазот, H_2SO_3 – водород триоксосера (IV).

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

Наиболее распространёнными методами получения кислот являются: гидратация кислотных оксидов



обменная реакция соли с кислотой



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

NaOH — гидроксид натрия $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — гидроксид бария
 KOH — гидроксид калия $\text{La}(\text{OH})_3$ — гидроксид лантана

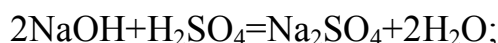
По растворимости в воде различают:

а) растворимые в воде гидроксиды, называемые щёлочами. К ним относятся: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, TiOH ;

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

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

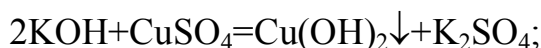
Щёлочи взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды (реакция нейтрализации):



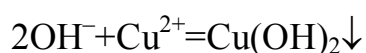
ионно-молекулярное уравнение:



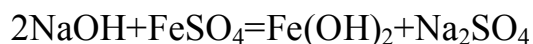
При действии щелочей на растворы солей получаются новая соль и новое основание:



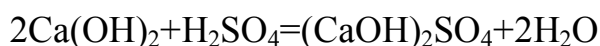
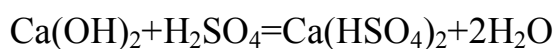
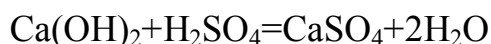
ионно-молекулярное уравнение:



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



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



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

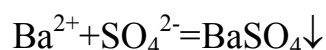
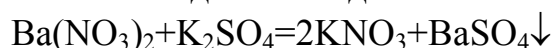
Соли с общей формулой $\text{M}_x(\text{EO}_y)_n$ называют *средними* солями, а соли, содержащие кислотные остатки с незамещенными атомами водорода, – *кислыми* солями. Соли, содержащие в своем составе также гидроксид или (и) оксид-ионы, называют *основными*.

Название соли образуется из названия аниона (кислотного остатка) и названия катиона (металла или остатка основания) с указанием его степени окисления, если она не постоянная. Например, CaCO_3 – карбонат кальция; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат хрома (III).

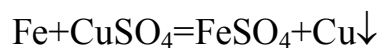
Название кислых солей образуется добавлением к названию аниона приставки гидро-, указывающей на наличие атома водорода, а при необходимости соответствующих числительных, например: NaHSO_3 – гидросульфат натрия, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

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

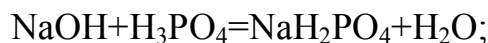
Соли взаимодействуют с кислотами и щелочами. При взаимодействии двух растворимых в воде солей образуются две новые соли, одна из которых может выпадать в осадок:



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



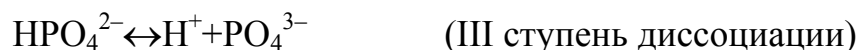
Кислые соли могут быть получены, например:
при взаимодействии основания с избытком кислоты:



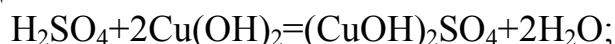
при взаимодействии средней соли с кислотой:



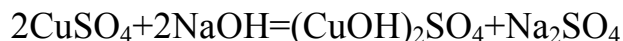
Диссоциация кислых солей в водном растворе протекает ступенчато с образованием катиона металла, катиона водорода и аниона кислотного остатка:



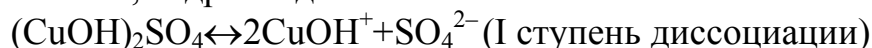
Основные соли получают, например:
при взаимодействии кислот с избытком основания



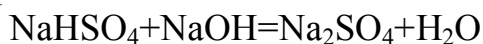
при взаимодействии средней соли с недостатком щелочи



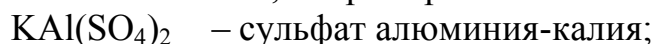
При диссоциации основных солей в растворе образуются анион кислотного остатка, гидроксид-ион и катион металла:



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



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



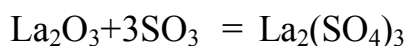
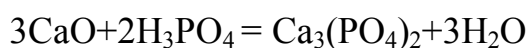
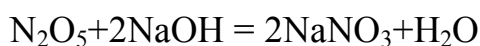
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – карбонат магния-кальция.

Оксиды общей формулы E_xO_y – продукты полной дегидратации гидроксидов:

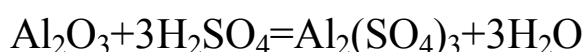
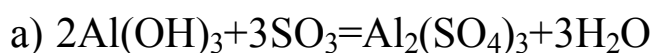


Оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие. Последних довольно мало (CO , NO , N_2O), они не образуют солей ни с кислотами, ни со щелочами. Солеобразующие оксиды делятся на основные и кислотные.

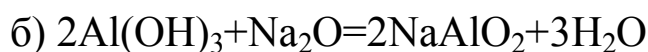
Кислотные и основные оксиды сохраняют солеобразующие свойства соответствующих гидроксидов при взаимодействии с противоположными по свойствам гидроксидами или между собой:



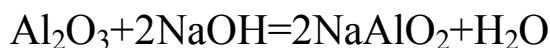
Для гидроксидов и оксидов характерно ещё одно общее химическое свойство – *амфотерность*, заключающаяся в образовании ими двух рядов солей, например для гидроксида и оксида алюминия:



t

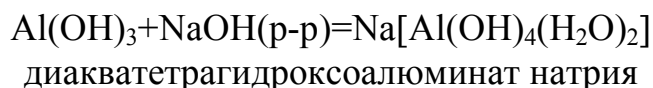


t



В реакциях (а) гидроксид и оксид алюминия проявляют свойства основных гидроксидов и оксидов, то есть реагируют с кислотным гидроксидом и оксидом, образуя соответствующую соль – сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В реакциях (б) проявляют кислотные свойства, образуя соль – диоксоалюминат (III) натрия.

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



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

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

OF_2 — дифторид кислорода

CaC_2 — ацетиленид кальция

HgCl_2 — хлорид ртути (II)

Na_2S — сульфид натрия

ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Пробирки, пипетки, стеклянные палочки, спиртовка.

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

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

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

ОПЫТ 1. Определение окраски некоторых индикаторов в различных средах

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

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

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

Запись данных опыта. Результаты опыта представьте в виде таблицы:

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

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

ОПЫТ 2. Получение нерастворимых в воде гидроксидов

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

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

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

Осадки сохраните для опыта 3.

ОПЫТ 3. Отношение гидроксидов к щелочам и кислотам

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

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

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

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

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

ОПЫТ 5. Взаимодействие солей с кислотами

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

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

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите уравнения превращений:
 - а) $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2$
 - б) $Ca \rightarrow CaC_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$
 - в) $Fe \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow FeOHSO_4$
2. Напишите формулы средней, кислой и основной солей, которые могут образовываться при взаимодействии:
 - а) $Mg(OH)_2$ и H_2SO_4 ;
 - б) $Fe(OH)_3$ и H_2SO_4 .
3. Составьте в молекулярной и ионной формах уравнения следующих реакций:
 - а) $Cr(OH)_3 + H_2SO_4 =$ средняя соль +
 - б) $NaOH + H_3PO_4 =$ кислая (моногидро) соль +
 - в) $Ni(OH)_2 + H_2SO_4 =$ основная соль +
4. Приведите пример амфотерного вещества и докажете это соответствующими уравнениями реакций.
5. Как кислую и основную соли можно превратить в средние? Для доказательства воспользуйтесь результатами задания.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Тема: Измерение термодинамических характеристик химических процессов

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

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

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

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

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

Энергия, которая заключена в системе (в любом теле независимо от его агрегатного состояния) и складывается из кинетической, потенциальной и других видов энергии всех частиц, составляющих данную систему, кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии её положения, называется **внутренней энергией** U . Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Как и любую энергию, внутреннюю энергию нельзя измерить. Однако, можно определить её изменение ΔU при переходе системы из одного состояния в другое:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Q_v = \Delta U.$$

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

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

При адиабатном процессе теплообмен не происходит ($Q = 0$), и работа совершается за счёт убыли внутренней энергии системы:
$$\Delta U = -W.$$

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

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

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

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

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

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



В основе термохимических расчётов лежит закон Г. И. Гесса: **тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объёме (Q_v) или при постоянном давлении (Q_p), зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.** Это частный случай первого закона термодинамики, рамки действия которого ограничены изобарно-изотермическими ($p, T = \text{const}$) и изохорно-изотермическими ($V, T = \text{const}$) процессами.

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

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

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

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

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



При нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот протекают одновременно два процесса: диссоциация слабого электролита и процесс нейтрализации. Поэтому наблюдаемый тепловой эффект оказывается больше или меньше теплового эффекта образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ на величину энтальпии диссоциации слабого электролита.

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

Энтропия S – термодинамическая функция, являющаяся мерой хаотичности движения в системе, мерой молекулярного беспорядка. Изменение энтропии при самопроизвольном протекании реакции в изолированной системе всегда положительно ($\Delta S > 0$), в противном случае ($\Delta S < 0$) протекание реакции невозможно. Величину ΔS называют энтропией химической реакции, в стандартных условиях её обозначают ΔS°_{298} и выражают в джоулях на кельвин.

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

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

где $S(\text{прод.})$ и $S(\text{исх.})$ – энтропия продуктов и исходных веществ,

Дж/(моль·К). Стандартные энтропии веществ S°_{298} приводят в справочных таблицах термодинамических величин.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Если в системе не происходит ни энергетических изменений ($\Delta H =$

const), ни изменения степени беспорядка ($\Delta S = \text{const}$), то система находится в состоянии термодинамического равновесия ($\Delta G = 0$) и обладает минимальной энергией. Согласно постулату Гиббса, критерием равновесия системы в изобарно-изотермических условиях является равенство энтальпийного и энтропийного факторов, а равновесная температура определяется из соотношения:

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

Связь энергии Гиббса реакции ($\Delta G_{\text{x.p.}}$) и константы химического равновесия (K_p или K_c) выражается уравнением изотермы Вант-Гоффа:

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

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

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

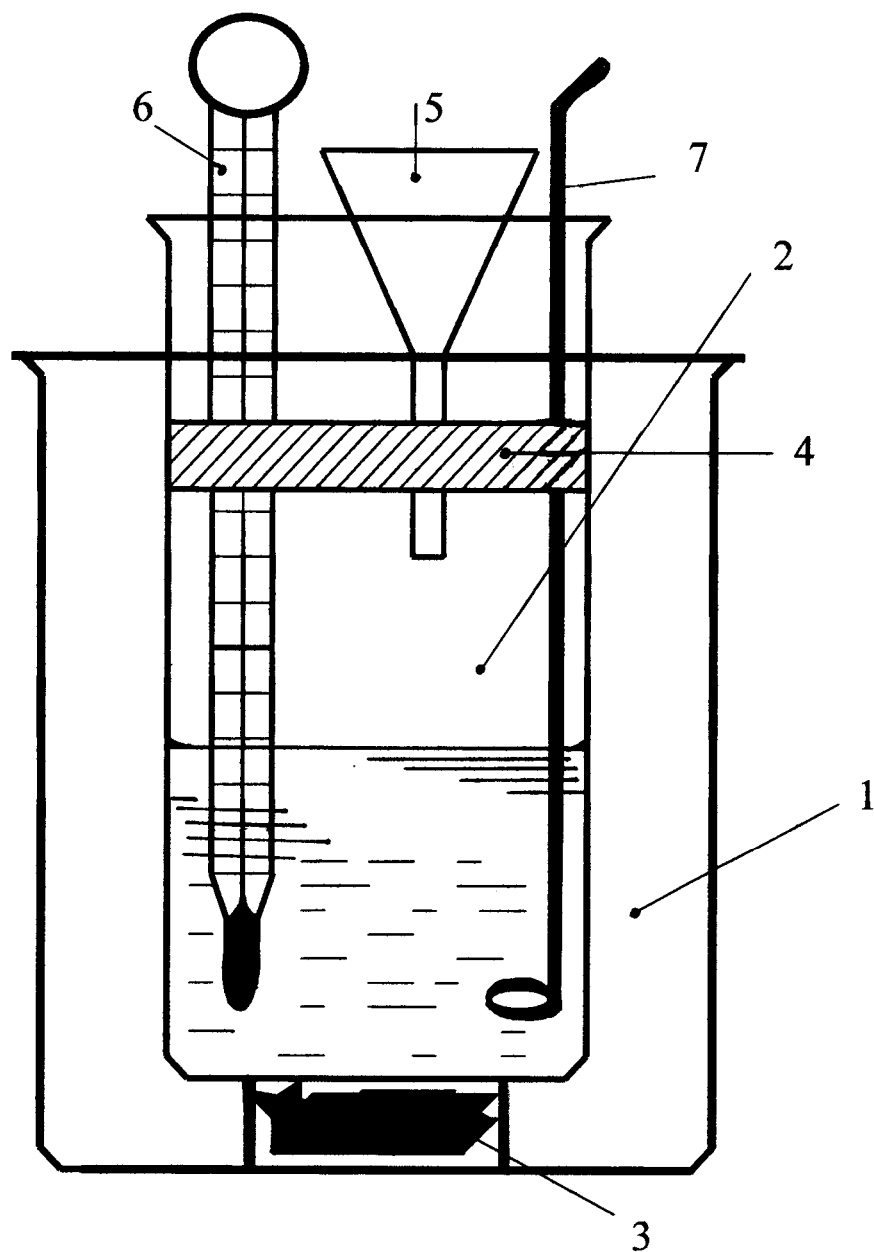
Приведённое уравнение позволяет по величине $\Delta G^{\circ}_{\text{x.p.}}$ в момент установления равновесия (при $T = \text{const}$ и $\Delta G_{\text{x.p.}} = 0$) вычислить K_p или K_c , а затем равновесные парциальные давления или концентрации реагентов.

2. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

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

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

Калориметр (рисунок) состоит из двух стаканов. В большой (внешний) стакан вставляют стакан меньшего размера (реакционный). Они не должны соприкасаться между собой. Во избежание потерь тепла через стенки внутреннего калориметрического стакана между ним и внешним стаканом помещают изолирующую подставку. Внутренний стакан накрывают крышкой с тремя отверстиями, в которые вставлены термометр, мешалка и воронка для приливания растворов.



Общий вид лабораторного калориметра:

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

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Определение энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Запишите физические условия проведения опыта: атмосферное давление и температуру воздуха в лаборатории. Во внутренний стакан калориметра налейте отмеренные мерным цилиндром 50 см³ раствора

кислоты. Измерьте температуру раствора с точностью до 0,1 °С и запишите в лабораторный журнал ($t_{\text{к}}$). Измерьте температуру раствора щёлочи с той же точностью ($t_{\text{щ}}$).

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

Расчёты проведите в следующем порядке.

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

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

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

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

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

c – удельная теплоёмкость раствора (примите равной теплоёмкости воды $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$).

Произведите пересчёт теплового эффекта на 1 моль кислоты по формуле

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

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

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

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

Выразите тепловой эффект реакции нейтрализации через изменение энтальпии:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -Q.$$

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

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

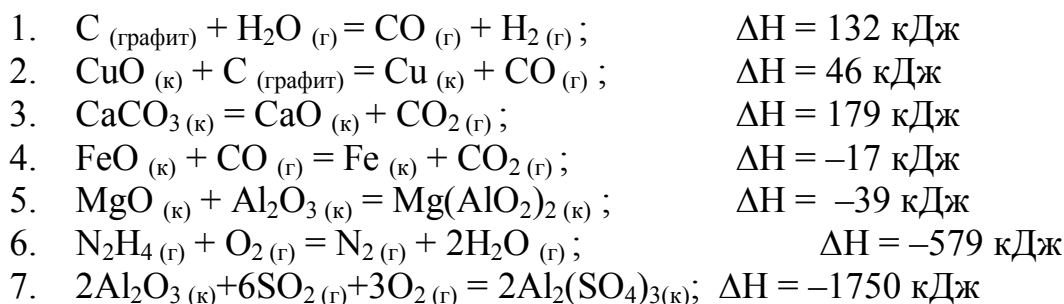
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н. Л. Общая химия. – М. : Интеграл-Пресс, 2002. – 728 с.
2. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М. : Интеграл-Пресс, 2002. – 240 с.
3. Васильева З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – Л. : Химия, 1986. – 288 с.
4. Курс общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 1990. – 446 с.

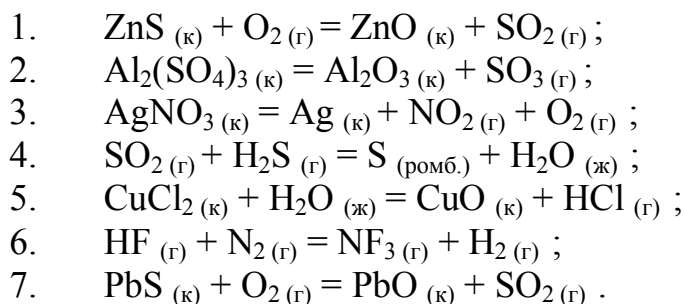
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения понятиям: термодинамическая система, термодинамические параметры, термодинамический процесс, функция состояния системы.
2. Сформулируйте первый закон термодинамики, приведите его математическое выражение.
3. Как изменяется внутренняя энергия системы в процессе теплообмена с окружающей средой и совершения работы?
4. Что представляет собой тепловой эффект реакции, проведённой при постоянном объёме? При постоянном давлении?
5. Какие условия состояния системы называют стандартными?
6. Сформулируйте закон Гесса и следствие из него.
7. Как определяют тепловой эффект нейтрализации сильной (слабой) кислоты сильным (слабым) основанием?
8. В чём состоит смысл понятия “энтропия”? Как изменяется энтропия в изолированной системе при химических и фазовых превращениях?
9. Какими одновременно действующими факторами определяется направленность химического процесса? Какую тенденцию выражает энтальпийный фактор? Энтропийный фактор?

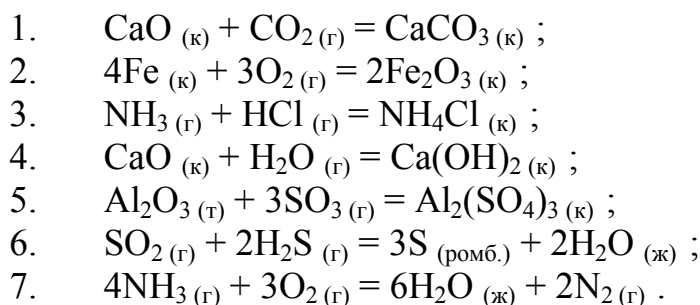
10. Назовите критерии термодинамической возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной и неизолированной системах.
11. Какое условие определяет состояние термодинамического равновесия системы? Как вычисляют равновесную температуру?
12. Приведите математическое выражение уравнения изотермы химической реакции и проведите его анализ при $\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} > 0$, $\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} < 0$ и $\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} = 0$.
13. По следующим термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими:



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



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



16. Вычислите изменение энергии Гиббса реакций при указанной температуре, считая, что реагенты находятся в стандартном состоянии,

а значения ΔH° и ΔS° реакции не зависят от температуры. Возможны ли реакции термодинамически в этих условиях?

1. $\text{CaCO}_3 (\text{к}) = \text{CaO} (\text{к}) + \text{CO}_2 (\text{г})$; 1000 К
2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 3\text{CO} (\text{г}) = 2\text{Fe} (\text{к}) + 3\text{CO}_2 (\text{г})$; 500 К
3. $4\text{CO} (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{CH}_4 (\text{г}) + 3\text{CO}_2 (\text{г})$; 500 К
4. $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) = 2\text{Fe} (\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{г})$; 700 К
5. $4\text{NH}_3 (\text{г}) + 5\text{O}_2 (\text{г}) = 4\text{NO} (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{г})$; 600 К
6. $2\text{SO}_3 (\text{г}) = 2\text{SO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$; 500 К
7. $\text{PCl}_5 (\text{г}) = \text{PCl}_3 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г})$. 500 К

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Тема: Кинетика химических реакций. Химическое равновесие

Цель работы: Изучить зависимость скорости химической реакции от различных факторов, равновесие обратимых реакций и условия его смещения.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Скорость любой химической реакции зависит от условий, в которых она протекает: от концентрации реагентов (или их парциального давления, если это газы), температуры, наличия катализатора или излучения и т. д. Одни реакции протекают практически мгновенно (например, нейтрализация кислоты основанием), другие при обычных условиях идут настолько медленно, что заметные изменения концентраций реагентов наблюдаются лишь через несколько лет (например, взаимодействие водорода с кислородом с образованием воды в отсутствие катализатора). При этом существует множество реакций, протекающих с вполне измеримыми скоростями в обычных условиях. **Химическая кинетика** – раздел химии, который занимается определением скоростей химических реакций и изучением их механизма.

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

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

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

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

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

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

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

Каждому типу реакции соответствует определённая зависимость её скорости от концентрации.

Для химической реакции $aA + bB = cC + dD$ скорость v равна произведению

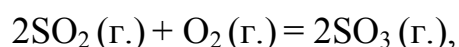
$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b,$$

где c_A и c_B – концентрации исходных веществ А и В, моль/л; а и b – стехиометрические коэффициенты; k – константа скорости реакции.

Математическое выражение зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ называют *кинетическим уравнением реакции.*

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

Пример 1. Во сколько раз изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе:



если объём газовой смеси уменьшить в три раза? В каком направлении сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действующих масс, скорости v прямой и обратной реакций до изменения объёма:

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} \cdot a^2 \cdot b; \quad v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} \cdot c^2.$$

После уменьшения объёма гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$; $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости v' прямой и обратной реакций:

$$v'_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} \cdot (3a)^2 \cdot (3b) = 27k_{\text{пр.}} \cdot a^2 \cdot b; \quad v'_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} \cdot (3c)^2 = 9k_{\text{обр.}} \cdot c^2.$$

Отсюда

$$\frac{v'_{\text{пр.}}}{v_{\text{пр.}}} = \frac{27k_{\text{пр.}} \cdot a^2 b}{k_{\text{пр.}} \cdot a^2 b} = 27; \quad \frac{v'_{\text{обр.}}}{v_{\text{обр.}}} = \frac{9k_{\text{обр.}} \cdot c^2}{k_{\text{обр.}} \cdot c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличится в 27 раз, а обратной – только в 9 раз. Равновесие системы сместится в направлении образования SO_3 .

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

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где v_1 – скорость реакции при температуре T_1 ; v_2 – скорость реакции при температуре T_2 ; γ – температурный коэффициент скорости (для большинства реакций равен 2–4).

Это правило применимо для реакций, протекающих при сравнительно невысоких температурах. Для более широкого интервала температур используют уравнение Аррениуса:

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

где k – константа скорости реакции; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; Z – число столкновений.

Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70 °С, если температурный коэффициент скорости равен 2.

Решение. Используем эмпирическое правило Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

$$v_{70} = v_{30} \cdot 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{30} \cdot 2^4 = 16 v_{30}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{T_2} при температуре 70 °С больше скорости реакции v_{T_1} при температуре 30 °С в 16 раз.

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

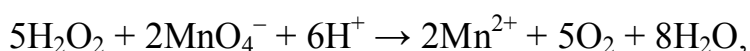
Энергия активации – то избыточное количество энергии, по сравнению со средней величиной, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к химическому взаимодействию. Для химических реакций значения энергии активации колеблются от 50 до 400 кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, считаются активными. Эта энергия тратится на ослабление или разрушение внутренних связей реагирующих молекул, без чего невозможна перегруппировка атомов, ведущая к образованию молекул продуктов реакции. Кроме того, необходима затрата энергии на сближение молекул. Таким образом, энергия активации является энергетическим барьером химической реакции, а потому, чем меньше энергия активации, тем больше число активных молекул, а, следовательно, выше скорость химической реакции.

Энергию активации нельзя измерить непосредственно, например, калориметрическим методом, поскольку в активном состоянии молекулы существуют доли секунды. Для определения энергии активации используют уравнение Аррениуса. Это уравнение прямой линии,

построенной в координатах $(\ln(k) - 1/T)$, не проходящей через начало координат.

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

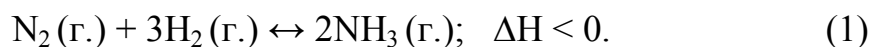
Катализаторы – вещества, участвуя в процессе, изменяют скорость химической реакции, но остаются неизменными по количеству и химическому составу. Различают два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном* катализе и реагирующие вещества, и катализатор находятся в одной фазе (жидкой или газообразной).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



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

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

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



Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называют *химическим равновесием*. В равновесной системе присутствуют все компоненты, причём их концентрации при отсутствии внешних воздействий не изменяются.

Количественно любое химическое равновесие можно охарактеризовать **константой химического равновесия** (K), которая представляет собой *отношение произведения равновесных концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции к произведению равновесных концентраций (парциальных давлений) исходных веществ, возведённых в соответствующие степени, равные стехиометрическим коэффициентам*. Например, для реакции $a\text{A} + b\text{B} \leftrightarrow c\text{C} + d\text{D}$:

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

Константа химического равновесия зависит от температуры, но не зависит от концентраций (парциальных давлений) компонентов. В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия не входят концентрации или давления, относящиеся к твёрдым веществам, так как их значения при постоянной температуре не изменяются. Константа равновесия связана с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG°_{298} уравнением:

$$\Delta G^\circ_{298} = -RT \cdot \ln K.$$

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

Химическое равновесие в системе при постоянных условиях (концентрации, температуре, давлении) может сохраняться как угодно долго. При изменении какого-либо параметра равновесие нарушается, и изменения будут происходить до тех пор, пока вновь не установится состояние равновесия, отвечающее новым условиям. Влияние различных факторов на состояние химического равновесия качественно описывается принципом Ле Шателье, сформулированным в 1884 году:

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

Так, согласно принципу Ле Шателье, введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается. Например, введение дополнительного количества азота в синтезе аммиака (реакция 1), вызовет смещение равновесия в сторону прямой реакции, при этом выход аммиака увеличится. Наоборот, уменьшение концентрации азота приведёт к смещению равновесия в сторону обратной реакции – разложению аммиака.

Изменение давления влияет на состояние равновесия в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением объёма системы. В соответствии с принципом Ле Шателье, повышение давления смещает химическое равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объёма газообразных веществ. В случае синтеза аммиака (реакция 1) прямая реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ (из

трёх моль водорода и одного моль азота образуется два моль аммиака). Поэтому увеличение внешнего давления приведёт к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

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

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

2. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Оборудование: секундомер, термометр, пробирки, микрошпатели, фарфоровая ступка.

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

Растворы: тиосульфат натрия (1н.), тиоцианат натрия (0,0025н., 2н., насыщ.), хлорид железа (III) (0,0025н., 2н., насыщ.), сульфат меди (II) (1н.), соляная кислота (2н., конц.), серная кислота (2н.), уксусная кислота (2н.), пероксид водорода (10%-й), гидроксид натрия (конц.).

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции

а) Взаимодействие карбоната кальция с кислотами

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

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

б) Взаимодействие металлов с соляной кислотой

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

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

Опыт 2. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой

а) Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость гомогенной реакции

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



Появление опалесценции (помутнения) в растворе от выделившейся свободной серы является признаком окончания реакции.

Выполнение работы. Приготовьте одинаковые объёмы растворов тиосульфата натрия различной концентрации, для чего в три сухие пробирки внесите: в первую 5 капель 1н. раствора тиосульфата натрия и 10 капель воды, во вторую – 10 капель 1н. раствора тиосульфата натрия и 5 капель воды, в третью – 15 капель 1н. раствора тиосульфата натрия. Первую и вторую пробирки осторожно встряхните. Таким образом, относительная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ будет: в первой пробирке 1с, во второй – 2с, в третьей – 3с.

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

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

№ пробирки	Число капель				Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время реакции, τ , с	Скорость реакции $\frac{1}{\tau}$, с^{-1}
	раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	раствора H_2SO_4	общее			
1	5	10	1	16	1с		
2	10	5	1	16	2с		
3	15	0	1	16	3с		

б) Зависимость скорости реакции от температуры

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

Запись данных опыта. Данные опыта занесите в таблицу.

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

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

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

а) Растворение карбоната кальция в соляной кислоте

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

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

Опыт 4. Влияние катализатора на скорость реакции

а) Каталитическое восстановление железа (III)

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 10 капель 2н. раствора тиоцианата натрия и 1 капле 2н. раствора хлорида железа (III). Что наблюдаете? В одну из пробирок добавьте 1 каплю 1н. раствора сульфата меди (II). В обе пробирки внесите по 10 капель 1н. раствора тиосульфата натрия. Наблюдайте различную скорость обесцвечивания

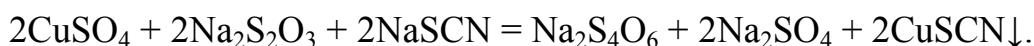
растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия.

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

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



образуется бесцветный тиоцианат железа (II) $\text{Fe}(\text{SCN})_2$. Появление в одной из пробирок белого осадка тиоцианата меди (I) обусловлено протеканием побочной реакции восстановления ионов меди (II) тиосульфатом натрия:



б) Каталитическое разложение пероксида водорода

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

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

Опыт 5. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия

Выполнение работы. В четыре пробирки внесите по 5–7 капель 0,0025н. растворов хлорида железа (III) и тиоцианата натрия. Растворы размешайте стеклянной палочкой. Одну пробирку с полученным

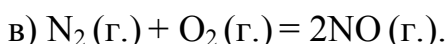
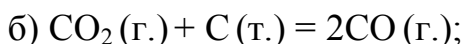
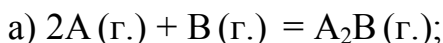
раствором сохраните в качестве контрольной. В остальные добавьте следующие реактивы: в первую – 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю насыщенного раствора тиоцианата натрия, в третью – несколько кристалликов хлорида натрия. Сравните интенсивность окраски растворов с интенсивностью окраски контрольного раствора.

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

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?
2. Какое вещество придаёт раствору красную окраску?
3. Как изменяется интенсивность окраски раствора, и в каком направлении смещается равновесие данной системы при добавлении: а) хлорида железа (III); б) тиоцианата натрия; в) хлорида натрия?
4. Как изменится при этом в каждом случае концентрация компонентов равновесной системы?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите кинетические уравнения для реакций:



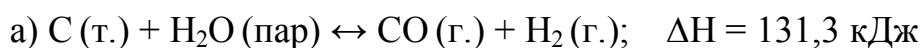
Как изменится скорость реакций а) и в) при увеличении концентраций исходных веществ в два раза?

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

3. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2. Во сколько раз увеличится скорость данной реакции при повышении температуры на 30 °С?

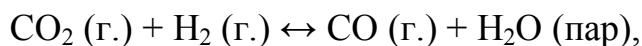
4. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 81 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3?

5. В каком направлении сместится равновесие следующих обратимых реакций:



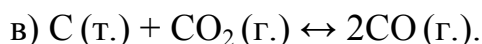
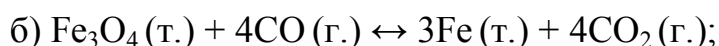
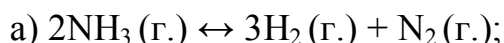
при понижении температуры; при повышении давления?

6. Определите константу равновесия реакции:



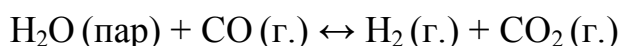
если при температуре 500 °С равновесная смесь содержит (% об.): $CO_2 - 4$; $H_2 - 64$; $H_2O - 16$; $CO - 16$.

7. Напишите выражения констант равновесия для реакций:



Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?

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

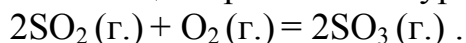


9. В каком направлении сместится равновесие, если повысить температуру, давление и увеличить концентрацию одного из исходных веществ в системах:



Запишите выражения констант равновесия для приведённых систем.

10. Реакция протекает по уравнению



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

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

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

Не допускайте попадания химических реактивов на кожу и одежду. Особое внимание следует уделить работе с водным раствором соляной кислоты, который независимо от концентрации является опасным, и попадание его на кожу или в глаза может привести к ожогам.

Рабочее место всегда содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посторонними предметами.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / под ред. А. И. Ермакова.– М. : Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.

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

Дополнительная литература

3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия. – М. : Высш. шк., 2005. – 743 с.

4. Коровин, Н. В. Общая химия. – М. : Высш. шк., 2005. – 557 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Тема: Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы: усвоить сущность окислительно-восстановительных реакций, изучить влияние среды на характер окисления-восстановления, овладеть техникой составления уравнений этих реакций.

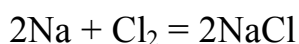
1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

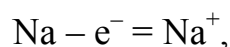
Под *степенью окисления* понимают условный заряд элемента, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов. В простых веществах степень окисления элемента всегда равна нулю. В сложных соединениях степень окисления можно рассчитать, зная формулу соединения и учитывая, что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

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

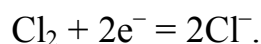
Например, при взаимодействии натрия с хлором:



натрий окисляется и является восстановителем:



а хлор восстанавливается и является окислителем:



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

свойства окислителя.

К *важнейшим окислителям* относят:

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

К *важнейшим восстановителям* относят:

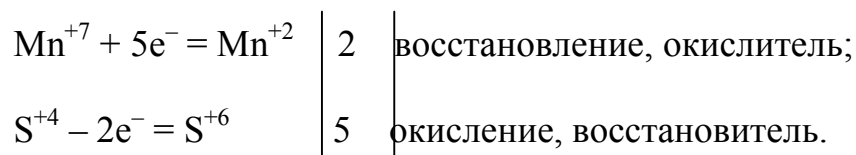
- свободные металлы (алюминий, магний, натрий, цинк и др.);
- соединения металлов в низшей положительной степени окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+);
- некоторые свободные неметаллы, например, углерод, водород;
- соединения неметаллов, имеющих отрицательные степени окисления (например, HBr , HI , H_2S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

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

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



составляют *схему электронного баланса*:

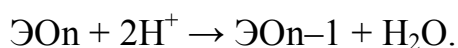


Коэффициенты электронного баланса проставляют в правой и левой частях уравнения перед молекулами, содержащими атомы окислителя и восстановителя. Затем уравнивают число катионов и анионов, атомы которых не изменили свои степени окисления, и определяют коэффициенты перед средой. В результате уравнение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

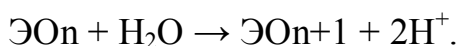


В методе *ионно-электронного баланса* при составлении полуреакций записывают вещества в реальной форме их существования в растворе (в виде простых или сложных ионов, атомов или молекул). Полуреакции точнее отражают истинные изменения состава веществ и учитывают изменение водородного показателя.

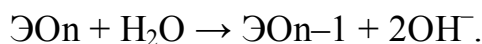
Ионно-электронные схемы составляются различно в зависимости от реакции среды. В *среде сильных кислот*, если нужно отнять у соединения атом кислорода, его связывают с помощью ионов водорода в молекулу воды:



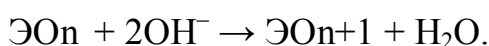
Если нужно добавить атом кислорода, используют молекулу H_2O , при этом освобождаются два иона H^+ :



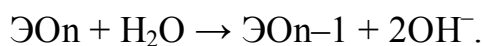
В *среде сильных оснований* при необходимости отнять у соединения атом кислорода добавляют молекулу воды, при этом освобождаются гидроксид-ионы:



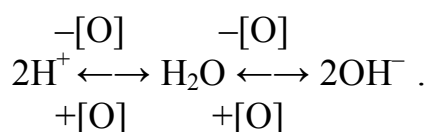
Если нужно добавить атом кислорода, используют гидроксид-ионы с образованием молекулы воды:



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



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

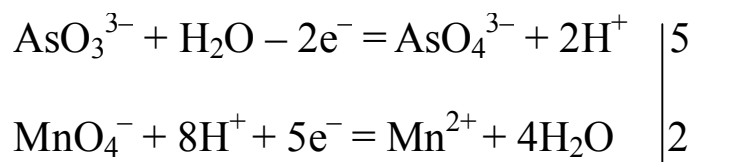


Например, в реакции:

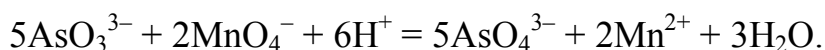


при окислении атомов мышьяка ион AsO_3^{3-} превращается в ион AsO_4^{3-} , а при восстановлении атомов марганца ион MnO_4^- превращается в ион Mn^{2+} .

При этом ионно-электронная схема принимает вид:



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



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



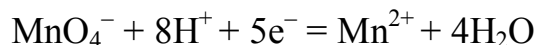
Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности веществ служат их *электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы*. Их *стандартные величины* (φ° , или E°), измеренные при 25 °С в растворах с активностями (концентрациями) всех компонентов полуреакций, равными 1, приводятся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

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

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

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

реакции. Так, в реакции восстановления перманганата калия в кислой среде:



молярная масса эквивалентов равна:

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

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Реакции взаимодействия металлов

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

1.1. Взаимодействие металлов с солями

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

Добавьте в эту пробирку 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Интенсивное посинение раствора указывает на появление в растворе катионов Fe^{2+} ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – реактив на катион Fe^{2+}). Добавьте $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ во вторую пробирку. Наблюдается ли появление синей окраски?

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

1.2. Взаимодействие металлов с кислотами

Возьмите две пробирки, в одну поместите кусочек цинка, в другую – кусочек меди. В пробирку с цинком налейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты (работайте в вытяжном шкафу) и нагрейте. К выделяющемуся газу над пробиркой поднесите

предварительно смоченную солью свинца фильтровальную бумагу. Появление темного пятна на бумаге означает образование на ней соединения PbS. Какой газ способствовал образованию этого соединения?

В пробирку с медью также прилейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты. Нагрейте пробирку и к выделяющемуся газу поднесите предварительно смоченную дистиллированной водой лакмусовую или универсальную индикаторную бумагу. Что наблюдаете? По запаху подтвердите природу выделяющегося газа (соблюдайте осторожность!). Каким стал цвет бумажки и почему?

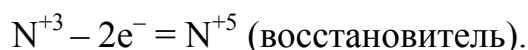
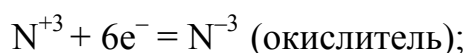
Запишите уравнения реакций взаимодействия цинка и меди с концентрированной серной кислотой. Составьте к ним электронно-ионные уравнения и расставьте коэффициенты в уравнениях. Подтвердите теоретически возможность протекания проведенных процессов, сравнивая электродные потенциалы систем.

Опыт 2. Окислительно-восстановительная двойственность

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

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

В электронных схемах эти процессы можно записать так:



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

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

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

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

2.2. Окислительные и восстановительные свойства соединений олова (II)

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

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

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

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

2.3. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода

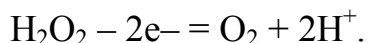
В одну пробирку внесите 10–12 капель йодида калия KI , в другую – такое же количество раствора перманганата калия KMnO_4 , в обе пробирки добавьте по 2–3 капли 2н. раствора серной кислоты. Отметьте окраску растворов.

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

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



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



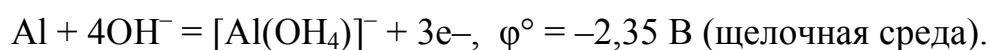
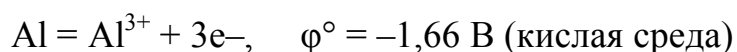
Сделайте вывод о характере свойств пероксидов в проведенных

реакциях. Подтвердите расчётом теоретическую возможность протекания указанных процессов.

Опыт 3. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов

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

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

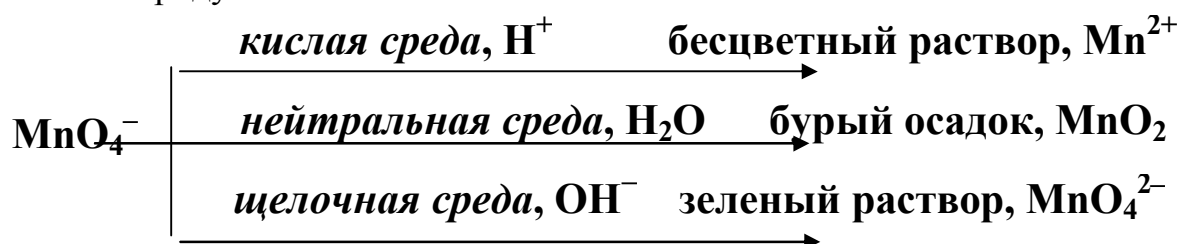


В три пробирки внесите по 10–12 капель раствора перманганата калия KMnO_4 . В одну пробирку добавьте 5 капель 2н. серной кислоты, во вторую – 8 капель 2н. раствора щёлочи.

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

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

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



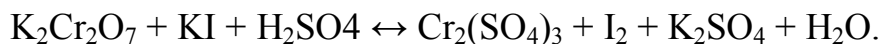
В какой среде 1 моль перманганат-иона принимает более всего электронов и является наиболее сильным окислителем?

Опыт 4. Направление окислительно-восстановительных процессов

Сопоставляя величины электродных потенциалов соответствующих систем, можно определить направление, в котором протекает

окислительно-восстановительная реакция.

Исследуйте возможность протекания в прямом или обратном направлении следующей реакции:



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

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

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

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

Теоретически обоснуйте направление реакции, которое должно удовлетворять условию:

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

3. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

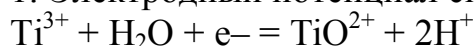
1. Подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методами электронного или ионно-электронного баланса, укажите окислители и восстановители.

- 1) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{NO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{P} + \text{HNO}_3_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 7) $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 8) $\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$;
- 9) $\text{NaI} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 10) $\text{KNO}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$;
- 11) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$;
- 12) $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$
- 13) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$;
- 14) $\text{MgI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;

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

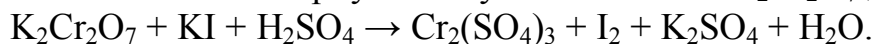
4. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Электродный потенциал системы



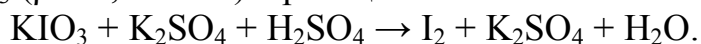
составляет 0,10 В. Можно ли восстановить соединения Ti (IV) в Ti (III) металлическим кадмием?

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



Ответ: 48 г.

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



Ответ: 2,55 моль/л.

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

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

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

Ответ: 2,8 л.

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

окислитель и восстановитель.

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

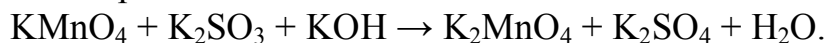
Ответ: 8960 л.

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



Ответ: 3,16 г.

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



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

Ответ: 0,85 г.

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

Ответ: 166,7 мл.

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

Ответ: 0,21 г.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2005. – 743 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Тема: Электродные потенциалы. Гальванические элементы. Направление окислительно-восстановительных процессов

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

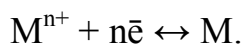
1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, протекающие в электрохимических системах, называют *электрохимическими процессами*. Их можно разделить на две основные группы:

- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

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

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



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

потенциалов, так как их абсолютные значения экспериментально определить невозможно. В качестве электрода сравнения чаще всего используют *стандартный водородный электрод*, потенциал которого условно принимается равным нулю.

Величина электродного потенциала зависит от природы веществ-участников электродного процесса, от соотношения концентраций (точнее активностей) окисленной и восстановленной форм этих веществ, от температуры, природы растворителя, pH среды и др. Электродный потенциал, возникающий при *стандартных условиях* (активность – 1 моль/л, давление для газообразных веществ – 101325 Па, температура – 298 К), называют *стандартным электродным потенциалом* (E°). Значения E° некоторых окислительно-восстановительных (электрохимических) систем приведены в Приложении. При расчёте E для условий, отличных от стандартных, используют *уравнение Нернста*:

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

или

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

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

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

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

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

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

Окислительная способность проявляется в большей степени у того вещества, которое в роли окислителя при одинаковых условиях имеет более высокое значение E° . Восстановительная способность вещества тем выше, чем меньше значение стандартного потенциала полуреакции, где данное вещество является восстановленной формой. Таким образом, при помощи таблицы (см. Приложение) стандартных электродных потенциалов можно составлять уравнения различных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, а также решать вопрос о направлении этих реакций и полноте их протекания.

Для определения направления окислительно-восстановительных процессов необходимо сравнить стандартные потенциалы окислительно-восстановительных (редокси) электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором выполняется условие:

$$E^\circ_{\text{окислителя}} > E^\circ_{\text{восстановителя}} \quad \text{или} \quad E^\circ > 0,$$
где $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окислителя}} - E^\circ_{\text{восстановителя}}$.
В этом случае $\Delta G < 0$, так как

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

где ΔG° – энергия Гиббса, кДж/моль; F – число Фарадея, Кл; n – число передаваемых электронов от восстановителя к окислителю.

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

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

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

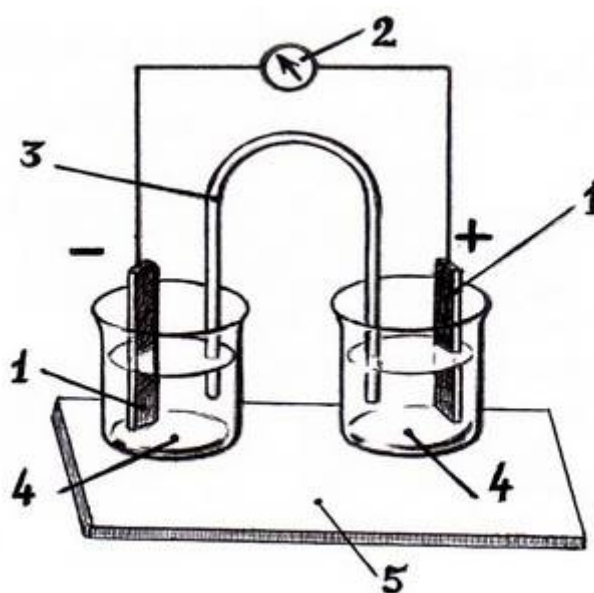
Приборы и реактивы: стаканчики, подставка с гальванометром к прибору для гальванического элемента, электролитный мостик, цинковые

и медные электроды, пробирки, пипетки, стеклянные палочки.

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

Опыт 1. Составление медно-цинкового элемента

Всякий гальванический элемент состоит из двух электродов – металлов, погруженных в растворы электролитов, последние сообщаются друг с другом обычно через пористую перегородку или электролитный



мостик. Схема гальванического элемента показана на рис. 1.

Рис. 1. Схема гальванического элемента:

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

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

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

Напишите уравнения электродных процессов (полуреакций окисления и восстановления, протекающих соответственно на аноде и катоде) и суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе.

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

Опыт 2. Составление концентрационного гальванического элемента

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

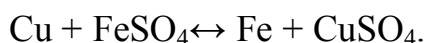
Выполнение работы. Наполните стаканчики 4 (рис. 1) растворами сульфата цинка разной концентрации: один стаканчик – 1М ZnSO₄, другой – 0,0001М ZnSO₄. Соедините стаканчики электролитным мостиком 3. Опустите в каждый стаканчик цинковые электроды 1, соединив последние с гальванометром 2. Наблюдайте отклонение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

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

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

Опыт 3. Направление окислительно-восстановительных процессов

Определите направление окислительно-восстановительной реакции:



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

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

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

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

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

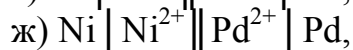
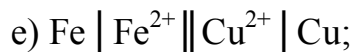
3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

- а) Fe/FeSO_4 , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01$;
- б) $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1$;
- в) $\text{Cr}/\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,001$;
- г) Ag/AgNO_3 , $[\text{Ag}^+] = 0,00001$;
- д) Zn/ZnSO_4 , $[\text{Zn}^{2+}] = 0,0001$;
- е) Cu/CuSO_4 , $[\text{Cu}^{2+}] = 0,001$;
- ж) Cd/CdCl_2 , $[\text{Cd}^{2+}] = 0,01$.

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

- а) $\text{Mg} \mid \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$;
- б) $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$;
- в) $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$;
- г) $\text{Mn} \mid \text{Mn}^{2+} \parallel \text{Ni}^{2+} \mid \text{Ni}$;
- д) $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$;



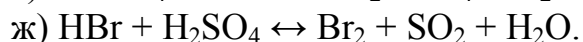
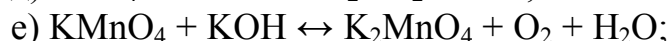
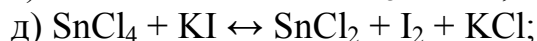
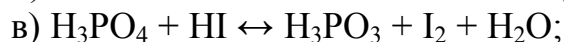
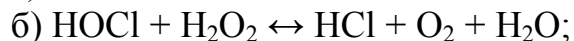
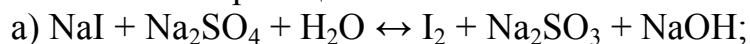
если все растворы электролитов одномолярные. Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев?

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

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

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

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



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Тема: Коррозия металлов

Цель работы: изучение процесса коррозии и некоторых методов защиты металлов от коррозии.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

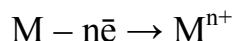
По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию.

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

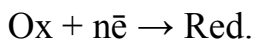


Электрохимическая коррозия происходит в средах, имеющих ионную проводимость (в растворах электролитов, во влажном воздухе, в почве) и сопровождается возникновением внутри металла электрического тока в результате образования *коррозионных гальванических элементов*. Последние образуются вследствие энергетической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

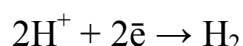
Движущей силой электрохимической коррозии является разность электродных потенциалов пассивных (катодных) и активных (анодных) участков. При этом происходит анодное окисление металла



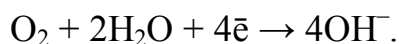
и катодное восстановление окислителя (Ох)



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



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



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

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

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

Методы для борьбы с коррозией основаны на

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

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

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

4) применении электрохимической защиты.

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

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

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

Анодные покрытия характеризуются меньшими значениями

электродных потенциалов, чем потенциал основного металла. Примером анодного покрытия может служить цинк на стали. При обыкновенной температуре на воздухе на поверхности цинка образуется оксидная пленка, защищающая его от дальнейшего окисления. В растворе электролита анодное покрытие, в частности цинк на железе, растворяется и тем самым защищает от коррозии основной металл, являющийся в возникшей гальванической паре катодом.

К электрохимическим методам относятся:

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

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

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Растворы: соляная кислота (0,1н., 2н., плотностью 1,19 г/см³), серная кислота (2н.), гексацианоферрат (III) калия (0,5н.), азотная кислота (плотностью 1,4 г/см³), сульфат меди (II) (0,5н.), хлорид меди (II) (0,5н.).

Опыт 1. Электрохимическая коррозия металлов

а) Фиксация процесса электрохимической коррозии

Выполнение опыта. Укрепите U-образную трубку в зажиме штатива и наполните ее на $\frac{3}{4}$ объема 0,1н. раствором соляной кислоты. Добавьте в трубку несколько капель раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$), который является чувствительным реактивом на ионы Fe^{2+} и дает с ним синее окрашивание.

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

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

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

а) о чем свидетельствует отклонение стрелки гальванометра?

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

в) анодом или катодом является корродирующий металл?

г) свидетельствует ли синее окрашивание раствора в присутствии

гексацианоферрата (III) калия об окислении железа?

Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

б) Взаимодействие цинка с серной кислотой в присутствии других металлов и их солей

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

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

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

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

Опыт 2. Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия

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

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

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

Опыт 3. Защита металлов от коррозии

а) Пассивация алюминия

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

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

Запись данных опыта. Выделяется ли водород после взаимодействия

алюминия с азотной кислотой? Растворяется ли при этом алюминий? В выводе объясните, что произошло с алюминием после выдержки его в азотной кислоте.

б) Анодные и катодные металлические покрытия

Выполнение опыта. В две пробирки налейте на $\frac{1}{2}$ их объема дистиллированной воды и по 2–3 капли 2н. раствора серной кислоты. В обе пробирки добавьте по 2–3 капли гексацианоферрата (III) калия. Растворы перемешайте стеклянной палочкой.

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

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

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

в) Действие ингибитора на процесс коррозии железа

Выполнение опыта. В две пробирки налейте $\frac{1}{4}$ объема 2н. раствора серной кислоты и по 1 капле раствора гексацианоферрата (III) калия. В одну из пробирок добавьте один микрошпатель уротропина. Два гвоздика очистите наждачной бумагой и опустите в каждую пробирку.

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

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

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

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

2. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо?

3. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка

происходит интенсивнее?

4. Какой металл будет первым разрушаться в процессе коррозии в следующих парах: алюминий – медь, медь – никель, железо – никель?

5. В каком случае коррозия железа при повреждении покрытия будет происходить быстрее: в случае хромированного железа или никелированного?

6. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Каков состав продуктов коррозии железа?

7. Возможна ли коррозия олова в водном растворе с рН 6 при контакте с воздухом. При каких значениях рН возможна коррозия с выделением водорода?

8. Приведите примеры металлов, которые могут корродировать с выделением водорода в водном растворе, имеющем рН: а) 2,0; б) 7,0; в) 10,0.

9. Приведите пример катодного покрытия для никеля. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в аэрируемом водном растворе и в солянокислой среде при частичном нарушении такого покрытия.

10. Приведите пример анодного покрытия для кадмия. Напишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов коррозии, протекающих в сернокислном растворе и во влажном воздухе при частичном нарушении такого покрытия.

11. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

12. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с рН 10 в контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Тема: Электролиз водных растворов

Цель работы: изучить особенности химических реакций под действием электрического тока.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Электролиз – это совокупность процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. Как в гальваническом элементе, электрод, на котором происходит восстановление частиц вещества, называют катодом, а электрод, на котором происходит окисление, называют анодом. Но при электролизе катод – это отрицательный полюс, а анод – положительный полюс электролизера.

Если система содержит несколько различных окислителей, то на катоде будет восстанавливаться наиболее активный из них, т.е. окисленная форма частиц той электрохимической системы, которой отвечает наибольшее значение электродного потенциала.

Аналогично при наличии в системе, подвергающейся электролизу, нескольких восстановителей на аноде будет окисляться, восстановленная форма частиц той электрохимической системы, которая характеризуется наименьшим значением электродного потенциала.

При первом приближении для решения вопроса о том, какие конкретно вещества получатся на электродах, можно пользоваться величиной стандартных электродных потенциалов (см. Приложение).

При определении природы продуктов электролиза необходимо различать электролиз растворов и электролиз расплавов; электролиз с инертными электродами и электролиз с активным анодом.

Электролиз водных растворов имеет ту особенность, что молекулы растворителя воды могут конкурировать с ионами электролита, участвуя в процессах как на катоде, так и аноде. При этом необходимо учитывать потенциалы разложения воды, сильно зависящие, например, от водородного показателя среды pH (см. таблицу).

Электроды могут быть изготовлены из активного или пассивного материала (графитовые, платиновые). В последнем случае электродный потенциал материала анода выше, чем у частиц раствора, способных окисляться, и металл будет только проводником электронов, а процесс на нем будет протекать как на инертном электроде (нерастворимом).

Если же электродный потенциал металла анода будет меньше, чем у других участников окисления, окисляться (т.е. растворяться) будет сам материал анода. Процессы с растворимым анодом в практике используют, например, для рафинирования металлов (медь, никель и др.).

Электродные потенциалы разложения воды

Вода как окислитель (на катоде)			Вода как восстановитель (на аноде)		
Н	Реакция	Е, В	Н	Реакция	Е, В
	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,0	0	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+1,2 3
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	0,41		$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	0,82
4	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,83	14	$4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,4 0

Количественные соотношения электролиза были установлены Фарадеем и излагаются двумя законами.

I закон Фарадея: масса вещества, претерпевшего превращение на электроде, пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества.

II закон Фарадея: при электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

Для превращения одного эквивалента вещества требуется 96500 кулон электричества (постоянная Фарадея, равная произведению постоянной Авогадро на заряд электрона).

Математически законы Фарадея отражает следующее уравнение:

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

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

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы: U-образный электролизер, графитовые электроды, выпрямитель, пробирки.

Растворы и реактивы: сульфат натрия (0,5М), сульфат меди (II) (0,5М), иодид калия (0,5М), фенолфталеин, лакмус, крахмал.

Описанные ниже опыты проводят на установке, представленной на

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

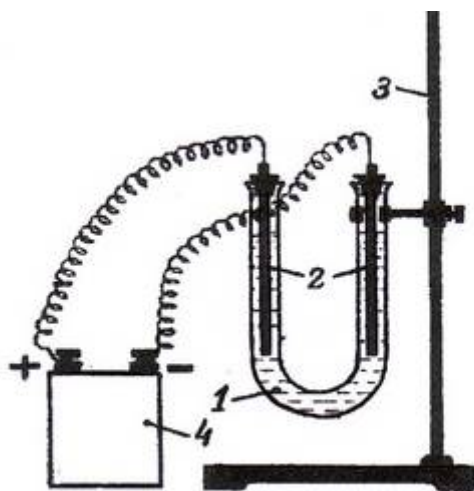


Рис. 2. Прибор для электролиза:

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

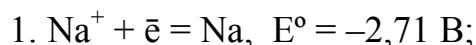
Опыт 1. Электролиз раствора сульфата натрия

Выполнение работы. В пробирке смешайте приблизительно $\frac{1}{2}$ объема пробирки раствора сульфата натрия с $\frac{1}{4}$ объема пробирки раствора лакмуса и смесь перенесите в электролизер. В оба колена электролизера опустите графитовые (инертные) электроды, присоединенные к источнику тока. Пропустите через раствор постоянный электрический ток в течение нескольких минут. Обратите внимание на выделение пузырьков газа на электродах и на изменение окраски раствора.

Запись данных опыта. Для того чтобы объяснить наблюдения, необходимо проанализировать возможные процессы на обоих электродах и определить какие вещества на них получились. Сульфат натрия в водном растворе диссоциирует:

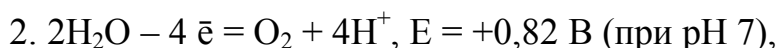


На катоде из двух возможных процессов восстановления:



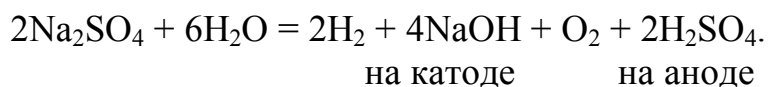
выбираем тот, которому отвечает большее значение электродного потенциала, т.е. процесс восстановления воды.

На аноде из двух возможных процессов окисления:



выбираем тот, которому отвечает меньшее значение электродного потенциала, т.е. процесс окисления воды.

Таким образом, на катоде получили водород, а в катодном пространстве гидроксид натрия; на аноде – кислород, а в анодном пространстве – серную кислоту. Это и объясняет наблюдения: выделение пузырьков газа с поверхности обоих электродов и изменение окраски индикатора в обоих коленах электролизера. С ионами соли превращений на электродах не произошло, соль сыграла роль электропроводника, создав электропроводность системы, в которой прошел процесс разложения воды. Суммарно электролиз отражает следующее уравнение:



Опыт 2. Электролиз раствора йодида калия

Выполнение работы. В пробирку на $\frac{3}{4}$ объема налейте раствор йодида калия (KI), добавьте 3–4 капли фенолфталеина и 5–6 капель крахмального клейстера. Приготовленную бесцветную смесь перенесите в электролизер и опустите в него графитовые электроды. В течение нескольких минут пропустите через раствор электрический ток.

Запись данных опыта. Отметьте изменение цвета раствора в обоих пространствах электролизера. Объясните наблюдения: на присутствие каких частиц указывает малиновая окраска фенолфталеина и темно-синяя крахмала.

Запишите уравнения полуреакций, которые могут протекать на катоде и аноде соответственно. По величинам электродных потенциалов (см. Приложение) определите те, которые реально протекают в данном опыте. В выводе запишите суммарное уравнение электролиза, указав продукты реакции.

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата меди (II)

Выполнение работы. Налейте в электролизер раствор сульфата меди

CuSO₄. Опустите черные графитовые электроды и пропустите в течение нескольких минут через раствор электрический ток. Наблюдайте, как изменяется цвет раствора, выделяется ли газ на электродах, отметьте появление на поверхности одного из электродов красного налета.

Запись данных опыта. Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и на аноде. Сопоставляя величины электродных потенциалов, определите реальные процессы на электродах и объясните наблюдения. Запишите суммарное уравнение электролиза сульфата меди.

Опыт 4. Электролиз с растворимым анодом

Выполнение работы. Воспользуйтесь системой, приготовленной в предыдущем опыте 3, но осуществите переполюсовку электродов так, чтобы катод, получивший красный налет меди в опыте 3, превратился в анод. Для этого измените присоединение электродов к полюсам источника тока. Пропустите электрический ток через раствор. Что происходит с медью на аноде? Как изменился цвет анода? Как изменился цвет черного графитового катода?

Запись данных опыта. Напишите уравнения полуреакций, возможных на катоде и аноде. Учтите, что в данном опыте число конкурирующих восстановителей на аноде возрастает до трех: H₂O, SO₄²⁻, Cu. Сравните величины электродных потенциалов для каждого из них, определите реализуемый процесс и сопоставьте с наблюдениями. Сделайте вывод. С какой целью можно использовать процессы электролиза с растворимым анодом?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите уравнения полуреакций, которые могут протекать на графитовых электродах при электролизе водных растворов указанных ниже веществ, а также суммарное уравнение реально происходящего процесса электролиза:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	NiCl ₂	NaBr	KOH	FeSO ₄	CaI ₂	H ₂ SO ₄	CoBr ₂

2. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации катионы?

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Вещество	Fe ²⁺ Pb ²⁺ Ag ⁺	Sn ²⁺ Hg ²⁺ Ni ²⁺	Bi ³⁺ Zn ²⁺ Fe ²⁺	Pt ²⁺ Pb ²⁺ Ni ²⁺	Sn ²⁺ Cu ²⁺ Co ²⁺	Pd ²⁺ Cd ²⁺ Cu ²⁺	Cr ³⁺ Zn ²⁺ Ag ⁺

Запишите полуреакции катодных процессов.

3. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора:

Вариант	Задание
1	NiSO ₄ , анод из никеля
2	AgNO ₃ , анод из серебра
3	CrCl ₃ , анод из хрома
4	ZnSO ₄ , анод из цинка
5	CoCl ₂ , анод из кобальта
6	Cd(NO ₃) ₂ , анод из кадмия
7	SnCl ₂ , анод из олова
8	Pb(NO ₃) ₂ , анод из свинца
9	In ₂ (SO ₄) ₃ , анод из индия
10	MnSO ₄ , анод из марганца
11	Bi(NO ₃) ₃ , анод из висмута
12	PdCl ₂ , анод из палладия
13	VSO ₄ , анод из ванадия
14	FeCl ₂ , анод из железа

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

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

Дополнительная литература

3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия. – М. : Высш. шк.,

2005. – 743 с.

4. Коровин, Н. В. Общая химия. – М. : Высш. шк., 2005. – 557 с.

5. Прилепская, Л. Л. Электролиз расплавов и растворов: виртуальные лабораторные работы и электронные методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Химия», «Общая и неорганическая химия» для студентов 1 курса всех специальностей очной и заочной форм обучения / ГОУ ВПО «Кузбасс. Гос. техн. ун-т». Кемерово, 2009. URL: <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=302> – 161 Мб.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И
СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ 298 К**

Вещество, состояние	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/(К·моль)	Вещество, состояние	$\Delta H^{\circ}_f, 298,$ кДж/моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/(К·моль)
Ag (к)	0	42,7	H ₂ O (к)	-292,0	39,0
AgNO ₃ (к)	-124,5	140,9	HF (г)	-270,9	173,5
Al (к)	0	28,3	H ₂ S (г)	-20,2	205,7
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	MgO (к)	-601,2	26,9
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3442,2	239,2	Mg(AlO ₂) ₂ (к)	-2315,0	81,0
C(графит)	0	5,7	N ₂ (г)	0	191,5
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	N ₂ H ₄ (г)	95,4	238,4
CO (г)	-110,5	197,5	NH ₃ (г)	-46,2	192,5
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	NH ₄ Cl (к)	-314,4	94,6
CaCO ₃ (к)	-1207,1	92,9	NF ₃ (г)	-126,0	260,6
CaO (к)	-635,5	39,7	NO (г)	90,3	210,6
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	83,4	NO ₂ (г)	33,5	240,2
Cl ₂ (г)	0	222,9	Na ⁺ (aq)	-239,9	58,9
Cl ⁻ (aq)	-167,2	56,5	NaCl (aq)	-407,1	115,5
Cu (к)	0	33,2	NaOH (aq)	-470,0	48,1
CuCl ₂ (к)	-215,6	108,1	O ₂ (г)	0	205,1
CuO (к)	-162,0	42,6	OH ⁻ (aq)	-230,2	-10,9
Fe (к)	0	27,2	PCl ₃ (г)	-287,0	311,7
FeO (к)	-264,8	60,8	PCl ₅ (г)	-366,0	364,5
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	PbO (к)	-219,3	66,1
H ₂ (г)	0	130,5	PbS (к)	-100,4	91,2
H ⁺ (aq)	0	0	S (ромб.)	0	31,9
HCl (г)	-92,3	186,8	SO ₂ (г)	-296,9	248,1
HCl (aq)	-166,9	56,5	SO ₃ (г)	-395,8	256,7
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	ZnO (к)	-350,6	43,6
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	ZnS (к)	-205,4	57,7

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
НЕКОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
СИСТЕМ ПРИ 298 К

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение электродного процесса	$E^\circ, \text{В}$
1	2	3	4
Al^{3+}	Al (к.)	Алюминий $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	$\sim 1,66$
Ba^{2+}	Ba (к.)	Барий $\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	2,91
Be^{2+}	Be (к.)	Бериллий $\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	$\sim 1,85$
2Br^-	$\text{Br}_2 \text{ (ж.)}$	Бром $\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,07
V^{2+}	V (к.)	Ванадий $\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}$	$\sim 1,18$
Bi^{3+}	Bi (к.)	Висмут $\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$	+0,22
2H^+	$\text{H}_2 \text{ (г.)}$	Водород $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,00
Fe^{2+}	Fe (к.)	Железо $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	$\sim 0,44$
Au^{3+}	Au (к.)	Золото $\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,50
In^{3+}	In (к.)	Индий $\text{In}^{3+} + 3\bar{e} = \text{In}$	$\sim 0,34$
2IO_3^- $\text{I}_2 \text{ (к.)}$	$\text{I}_2 \text{ (к.)}$ 2I^-	Йод $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+1,19 +0,54
Cd^{2+}	Cd (к.)	Кадмий $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	$\sim ,40$
K^+	K (к.)	Калий $\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	$\sim 2,92$
Ca^{2+}	Ca (к.)	Кальций $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	$\sim 2,87$
$\text{O}_2 \text{ (г.)}$ $\text{O}_2 \text{ (г.)}$	H_2O_2 2OH^-	Кислород $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$	+0,68 +0,40
Co^{2+}	Co (к.)	Кобальт $\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	$\sim 0,29$

Mg^{2+}	Mg (к.)	Магний $Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	$\sim 2,36$
Mn^{2+} MnO_4^-	Mn (к.) MnO_4^{2-}	Марганец $Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$ $MnO_4^- + \bar{e} = MnO_4^{2-}$	$\sim 1,18$ $+0,56$
Cu^{2+}	Cu (к.)	Медь $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	$+0,34$
Na^+	Na (к.)	Натрий $Na^+ + \bar{e} = Na$	$\sim 2,71$
Ni^{2+}	Ni (к.)	Никель $Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	$\sim 0,25$
Sn^{2+} Sn^{4+}	Sn (к.) Sn^{2+}	Олово $Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$ $Sn^{4+} + 2\bar{e} = Sn^{2+}$	$\sim 0,14 + 0,15$
Pd^{2+}	Pd (к.)	Палладий $Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd$	$\sim 0,9$
Pt^{2+}	Pt (к.)	Платина $Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	$\sim 0,9$
Hg_2^{2+}	$2Hg$ (ж.)	Ртуть $Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = 2Hg$	$+0,85$
SO_4^{2-} SO_4^{2-} $S_2O_8^{2-}$	SO_3^{2-} SO_2 $2SO_4^{2-}$	Сера $SO_4^{2-} + H_2O + 2\bar{e} = SO_3^{2-} + 2OH^-$ $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = SO_2 + 2H_2O$ $S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} = 2SO_4^{2-}$	$\sim 0,93$ $+0,17$ $+2,01$
Ag^+	Ag (к.)	Серебро $Ag^+ + \bar{e} = Ag$	$+0,80$
Pb^{2+}	Pb (к.)	Свинец $Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	$\sim 0,13$
Sr^{2+}	Sr (к.)	Стронций $Sr^{2+} + 2\bar{e} = Sr$	$\sim 2,89$
Ti^{2+}	Ti (к.)	Титан $Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	$\sim 1,60$
H_3PO_4	H_3PO_3	Фосфор $H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_3PO_3 + H_2O$	$\sim 0,28$
Cl_2 (г.) $HClO$	$2Cl^-$ Cl^-	Хлор $Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$ $HClO + H^+ + 2\bar{e} = Cl^- + H_2O$	$+1,36$ $+1,50$
Cr^{3+}	Cr (к.)	Хром $Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	$\sim 0,74$
Zn^{2+}	Zn (к.)	Цинк $Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	$\sim 0,76$