

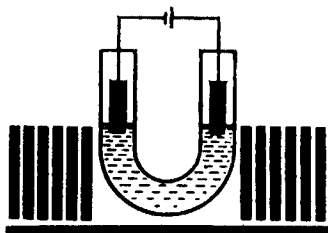
Н. В. Коровин

Э. И. Мингулина Н. Г. Рыжова

Лабораторные работы ПО ХИМИИ

Под редакцией профессора Н. В. Коровина

Издание второе, переработанное и дополненное



Москва
«Высшая школа» 1998

УДК 54
ББК 24
К 68

Рецензент: проф. С.И. Дракин (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г.

К68 Лабораторные работы по химии: Учеб. пособие для техн. направ. и спец. вузов/Под ред. Н.В. Коровина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1998. – 256 с.: ил.

ISBN 5-06-002178-5

Практикум соответствует программе курса химии для технических направлений и специальностей вузов.

В сборник включены работы по разделам: строение вещества, общие закономерности химических реакций, растворы и другие дисперсные системы, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, общая характеристика химических элементов и их соединений, специальные вопросы химии.

При выполнении работ студенты знакомятся с измерительными приборами, с новыми методами химического эксперимента, а также выполняют расчеты.

ISBN 5-06-002178-5

© Издательство "Высшая школа", 1998

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Лабораторные работы по химии» (2-е издание) охватывают все основные разделы программы курса химии, включая строение вещества, энергетику химических процессов, химическую кинетику и равновесие, растворы, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, свойства элементов, простых и комплексных соединений. Практикум включает также работы по специальной части курса: по химии металлов побочных подгрупп, полимерным материалам, топливным элементам, аккумуляторам, хемотронам и др.

Большинство лабораторных работ имеет лишь краткие теоретические вступления, поэтому для подготовки к занятиям необходимо изучить соответствующие параграфы учебников (Курс общей химии. 2-е изд./Под ред. Н.В. Коровина. М., Высшая школа, 1990 и Н.В. Коровин. Общая химия. М., Высшая школа, 1998).

В тех случаях, когда для понимания процессов, происходящих при выполнении работы, недостаточно материала учебника, приводятся более подробные теоретические введения. После издания учебника произошли некоторые уточнения терминологии. Например, в связи с новыми рекомендациями ИЮПАК по использованию терминов «эквивалент» и «нормальный», а также уточнением терминов молярная концентрация, моляльность и др., не рекомендуется использовать понятия грамм-эквивалент, нормальность, молярность, моляльная и процентная концентрация.

При выполнении лабораторных работ студенты знакомятся с измерительными приборами (фотоколориметром, кондуктометром, рН-метром, потенциометром) и некоторыми методами исследования (титрованием, газометрией, измерением потенциала электрода и ЭДС элементов и др.). Описания работ включают вопросы и задачи для самопроверки. Многие опыты выполняются студентами индивидуально: каждый получает задание и оформляет отчет по своим результатам, что развивает у студентов самостоятельность в решении поставленных задач.

Большинство работ содержит несколько опытов, что позволяет строить практикум в соответствии с профилем вуза или факультета. Как правило, работы ведут макрометодом, однако ряд опытов вы-

полняется полумикрометодом, поэтому во введении описано необходимое оборудование и техника выполнения работ.

Введение, работы 3 и 9 и приложения написаны Н.Г. Рыжовой и Н.В. Коровиным, работы 1, 2, 6—8, 21, 22, 26, 27 — Н.Г. Рыжовой, работы 4, 5, 10—15, 24, 25, 28—30 — Э.И. Мингулиной, работы 16—20, 23, 31—34 — Н.В. Коровиным.

Авторы выражают благодарность преподавателям кафедры химии МЭИ доцентам Ю.Г. Бочкову, Л.Г. Ганиченко, С.Б. Калмыковой, Н.И. Козловой, Т.В. Лапшиной, Д.Г. Нарышкину, В.Н. Савельевой, старшему преподавателю Л.В. Давыдовой, принимавшей участие в подготовке экспериментальной части некоторых работ.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные работы являются одной из важнейших составных частей курса химии. Для их выполнения студенту необходимо ознакомиться с лабораторным оборудованием, измерительными приборами, а также с техникой проведения основных лабораторных операций.

Поскольку в химической лаборатории находятся электроприборы, газ, ядовитые и огнеопасные вещества, студенты должны строго соблюдать правила внутреннего распорядка и техники безопасности.

Перед каждым лабораторным занятием студент должен изучить соответствующий раздел учебника, конспекта лекций и описание лабораторной работы.

При оформлении отчета по проделанной работе в лабораторном журнале записывают дату, номер, название работы и опыта; конспект теоретического материала; краткое описание хода опыта и результаты, полученные при его выполнении.

При проведении эксперимента необходимо соблюдать следующие правила:

1. Опыт проводят всегда в чистой посуде.
2. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку.
3. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой, причем избыток реактива нельзя высыпать обратно в склянку.
4. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.
5. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.
6. После опытов остатки металлов в раковину не выбрасывают, а собирают в банку.
7. Дорогостоящие реактивы (например, остатки солей серебра) собирают в специально отведенную посуду.

Правила техники безопасности

1. Не трогайте, не включайте и не выключайте без разрешения преподавателя рубильники и электрические приборы.

2. Не загромождайте свое рабочее место лишними предметами.

3. Нельзя брать вещества руками и пробовать их на вкус. При определении веществ по запаху склянку следует держать на расстоянии и направлять движением руки воздух от отверстия склянки к носу.

4. Опыты с ядовитыми веществами надо проводить в вытяжном шкафу.

5. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду.

6. Нельзя наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить.

7. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают **кислоту в воду**.

8. Все опыты с концентрированными кислотами и щелочами проводить только под тягой.

9. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов.

Правила противопожарной безопасности

1. Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

2. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками песок, войлок и т.п.

3. В случае воспламенения горючих веществ быстро погасите горелку, выключите электронагревательные приборы, оставьте сосуд с огнеопасным веществом и тушите пожар:

а) горящие жидкости прикройте войлоком, а затем, если нужно, засыпьте песком, но **не заливайте водой**;

б) в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя **только сухим песком, но не водой**.

4. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду; до прихода пожарной команды воспользуйтесь углекислотным огнетушителем.

Первая помощь при несчастных случаях

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, — порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами,

кислотами, щелочами. В особо серьезных случаях необходимо немедленно обратиться к врачу.

Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При ранении стеклом удалите осколки из раны, смажьте края раны раствором иода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем либо разбавленной уксусной кислотой (в случае ожога щелочью), либо раствором соды (в случае ожога кислотой), а затем опять водой.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место обработайте свежеприготовленным раствором перманганата калия, смажьте обожженное место мазью от ожога или вазелином. Можно присыпать ожог пищевой содой и забинтовать.

4. При химических ожогах глаз обильно промойте глаза водой, используя глазную ванночку, а затем обратитесь к врачу.

§ 2. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Мерная химическая посуда. Мерной называют посуду, применяемую для измерения объемов жидкости. К ней относятся цилиндры, пипетки, бюретки и мерные колбы.

При измерении объемов необходимо, чтобы глаз наблюдателя находился на одной горизонтальной линии с нижним мениском жидкости. Нижний мениск жидкости должен быть на одном уровне с меткой (рис. 1).

Цилиндры (рис. 2, а) применяют в тех случаях, когда измерение объема жидкости не требует большой точности. Мерные цилиндры — стеклянные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах. В СИ объем выражают в кубических метрах или его кратных долях (см^3 , дм^3). Мерная посуда градуирована в миллилитрах (мл) или литрах (л) (1 мл соответствует 1 см^3 ; 1 л — 1 дм^3).

Вместимость цилиндров бывает от 5—10 мл до 1 л и больше. Чтобы отмерить наружный объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления.

Пипетки (рис. 2, б) служат для отмеривания и переноса определенного объема жидкости. Обычные пипетки представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посредине.

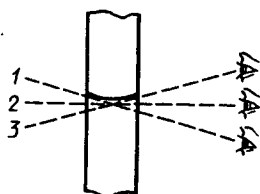


Рис. 1. Измерение объема при разных положениях глаза:

1, 3 - неправильное; 2 - правильное

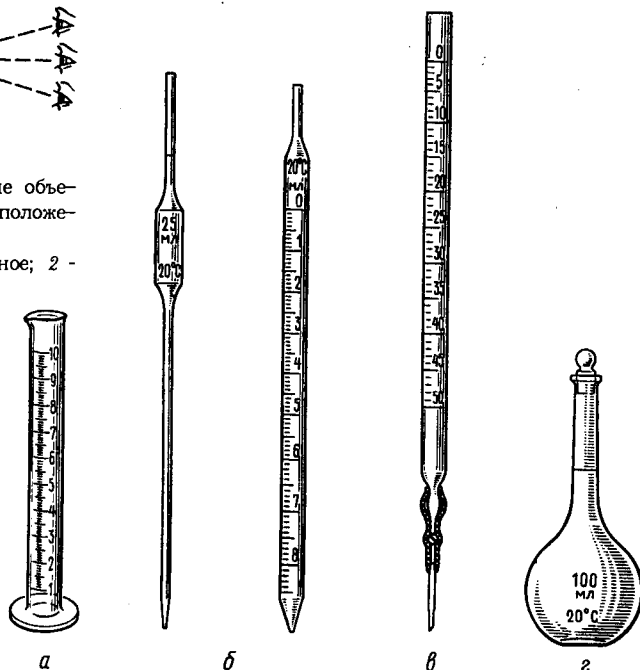


Рис. 2. Мерная посуда:

а - мерный цилиндр; б - пипетки; в - бюретка; г - мерная колба

Нижний конец пипетки слегка оттянут и имеет диаметр около 1 мм. Пипетки бывают вместимостью от 0,1 до 100 мл. В верхней части пипетки имеется метка, до которой набирают жидкость. Широко применяют также градуированные пипетки с делениями.

Для наполнения нижний конец пипетки опускают в жидкость до дна сосуда. С помощью груши набирают жидкость, следя, 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, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами. Затем ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость медленно вытекает из пипетки; как только нижний мениск жидкости опустится до метки, палец снова прижимают. Если на конце пипетки остается капля, ее следует осторожно удалить. Введя пипетку в сосуд, в который нужно перенести жидкость, отнимают указательный палец и дают жидкости стечь по

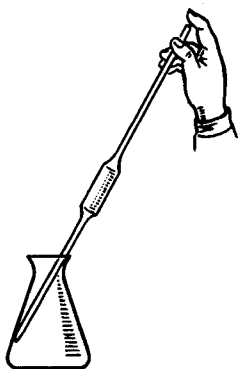


Рис. 3. Выливание раствора из пипетки

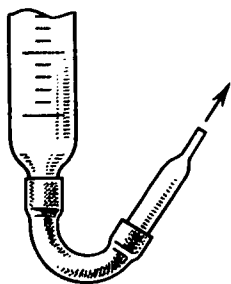


Рис. 4. Удаление воздуха из капилляра бюретки

стенке сосуда (рис. 3). После того как жидкость стечет, пипетку держат еще несколько секунд приклоненной к стенке сосуда, слегка поворачивая ее. Выдувать жидкость из пипетки не следует, так как пипетка отградуирована с учетом оставшейся в ней капли.

Бюретки позволяют точно отмерить любой объем жидкости в пределах ее вместимости.

Объемные бюретки (см. рис. 2, в) представляют собой стеклянные градуированные трубки, снабженные притертым краном или стеклянным капилляром, присоединенным к бюретке с помощью резиновой трубки. Внутри резиновой трубки закладывают стеклянную бусину, закрывающую выход жидкости из бюретки. Для вытекания жидкости резиновую трубку оттягивают от бусины. Бюретку заполняют жидкостью через воронку, при этом должен быть заполнен и стеклянный капилляр. Если в капилляре остается пузырек воздуха, резиновую трубку изгибают так, чтобы кончик капилляра был направлен вверх, и вытесняют жидкостью весь воздух (рис. 4).

Перед началом работы уровень жидкости в бюретке должен быть установлен на нулевом делении. Для этого наливают жидкость в бюретку на 2—3 см выше нулевого деления, а затем снимают воронку и сливают избыток жидкости.

Уровень прозрачных растворов устанавливают по нижнему краю мениска, непрозрачных — по верхнему.

При отсчете по бюретке глаз наблюдателя должен находиться в одной плоскости с уровнем жидкости (см. рис. 1).

Мерные колбы применяют для приготовления заданного объема

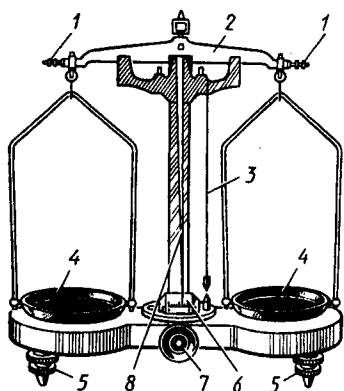


Рис. 5. Технохимические весы:
1 - балансировочные гайки; 2 - коромысла; 3 - отвес; 4 - чашки; 5 - установочные винты; 6 - шкала; 7 - ручка арретира; 8 - стрелка

раствора. Они представляют собой плоскодонные сосуды различной вместимости (см. рис. 2, 1). На горлышке колбы имеется метка, а на самой колбе указана ее вместимость в миллилитрах при определенной температуре.

Для приготовления раствора в колбу наливают немного воды, вносят вещество и растворяют его в этой воде. Потом наливают ее на 0,5—1,0 см ниже метки, после чего доводят до метки, добавляя воду по каплям из пипетки. Затем плотно закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор, переворачивая колбу несколько раз.

Весы и взвешивание. Взвешиванием называют сравнение массы данного тела с массой гирь.

В зависимости от точности взвешивания весы разделяют на следующие группы:

- 1) технические для грубого взвешивания (точность до 1 г);
- 2) технические для точного взвешивания (точность до 0,01 г);
- 3) аналитические (точность 10^{-4} — 10^{-6} г);
- 4) специальные (пробирные, торзионные).

Технические весы для точного взвешивания, так называемые технохимические весы (рис. 5), состоят из коромысла 2, на котором укреплены три стальные или агатовые призмы: две на концах, обращенные ребром вверх, и одна посередине, обращенная ребром вниз. Коромысло своей средней призмой опирается на подушку, укрепленную на центральной колонке весов.

Чашки весов 4 посредством серег подвешены на концевые призмы. Для определения состояния равновесия служит длинная стрелка 8 и шкала с делениями 6.

Весы имеют арретир 7, т.е. приспособление, дающее возможность прекращать качания коромысла и связанной с ним стрелки. Арретир приподнимает коромысло и чашки весов и тем самым освобождает призмы от контакта с пластинками, что предохраняет призмы от преждевременного изнашивания. Неработающие весы всегда должны быть арретированы.

Для взвешивания на технических весах применяют стограм-

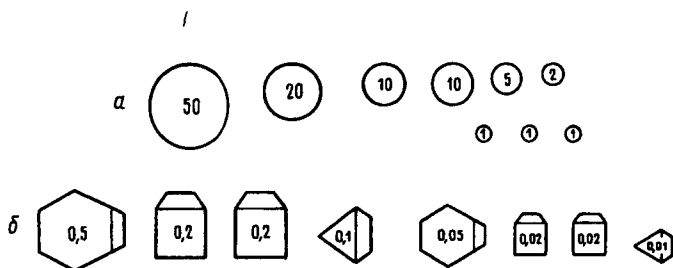


Рис. 6. Разновес:

a - гнезда для граммовых гирь; *б* - форма миллиграммовых разновесок

мовый разновес, представляющий собой набор граммовых и миллиграммовых гирь-разновесок, расположенных в определенном порядке в гнездах специального ящика (рис. 6).

Приступая к взвешиванию, нужно убедиться, что весы правильно установлены. Для этого ручку арретира медленно поворачивают вправо и наблюдают за качанием стелки. Если весы установлены правильно, то стрелка отклоняется от нулевого деления шкалы вправо и влево на одинаковое число делений. Если отклонение от нулевого деления шкалы в одну сторону больше, чем в другую, то весы нужно арретировать* и обратиться к лаборанту с просьбой отрегулировать весы. Вещества взвешивают охлажденными до комнатной температуры. Взвешиваемое вещество помещают на левую чашку весов, а на правую — разновески в нисходящем порядке, начиная с самых крупных. Снимать и класть на чашки весов взвешиваемое вещество и разновески следует только при арретированных весах.

При взвешивании рекомендуется использовать специальную посуду: часовые стекла, тигли, бюксы.

Когда взвешивание закончено, не снимать разновески с чашки весов до того, как масса тела будет подсчитана (по пустым гнездам в ящике). Проверить массу, помещая разновески обратно в ящик.

Если в одной работе нужно сделать несколько взвешиваний, то необходимо пользоваться одними и теми же весами и набором разновесок.

Титрование — один из методов определения концентрации, основанный на измерении объемов растворов, вступающих в реакцию веществ.

* Арретирование весов производите в тот момент, когда стрелка проходит через нулевое деление шкалы.

Зная концентрацию одного из растворов и их объемы, по закону эквивалентов (см. работу 3) рассчитывают концентрацию другого раствора.

Для титрования в бюретку наливают раствор известной концентрации и устанавливают бюретку в рабочее положение. Пипеткой отбирают точный объем раствора, концентрацию которого надо определить, и переносят его в коническую колбу. Если конец титрования определяют по индикатору, в колбу добавляют 2—3 капли индикатора. Титрование проводят на фоне белого листа бумаги.

При титровании по каплям приливают раствор с известной концентрацией из бюретки в колбу с анализируемым раствором, который непрерывно перемешивают. Конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора. Результат титрования (объем раствора, пошедшего на титрование) записывают. Если результаты двух титрований отличаются друг от друга более чем на 0,1 мл, титрование повторяют.

Фильтрование — процесс механического разделения твердых и жидких компонентов смеси.

Сущность фильтрования состоит в том, что жидкость с находящимися в ней частицами твердого вещества пропускают через фильтр, задерживающий твердую фазу.

Наиболее распространенными являются бумажные фильтры. Когда целью фильтрования является выделение твердого осадка, фильтрование проводят через простой (гладкий) фильтр.

Простой фильтр готовят из квадратного куска фильтровальной бумаги, перегибая его дважды: сначала по одной, а затем по другой пунктирной линии (рис. 7, а). Образовавшийся малый квадрат обрезают ножницами по дуге с таким расчетом, чтобы готовый фильтр был на 3—4 мм меньше воронки. Приготовленный фильтр разворачивают в конус и помещают его в воронку так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки. Затем воронку помещают в кольцо штатива, подставляют под нее стакан, наливают в воронку немного дистиллированной воды и дают ей стечь.

При фильтровании, не взмучивая осадка, сливают жидкость по стеклянной палочке на фильтр. В стакан с осадком вливают небольшое количество чистого растворителя, перемешивают с осадком и снова осторожно сливают жидкость по палочке на фильтр. Такая операция называется декантацией. После нескольких декантаций последнюю порцию растворителя перемешивают с осадком и сливают по палочке на фильтр. Когда вся жидкость стечет, промывают осадок на фильтре 2—3 раза чистым растворителем.

Если целью фильтрования является получение жидкости, осво-

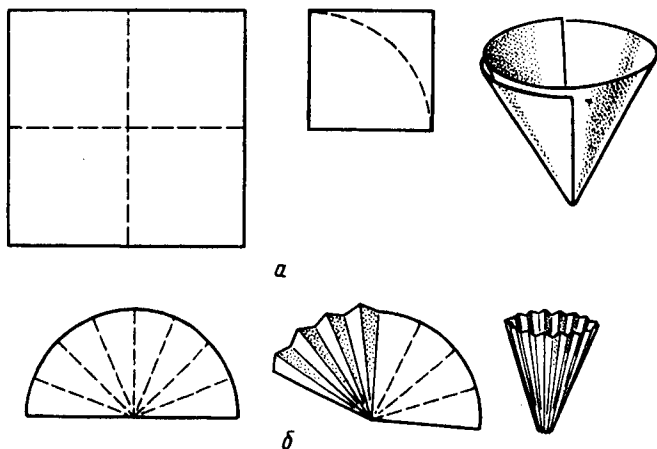


Рис. 7. Изготовление фильтров:
а - простого; б - складчатого

божденной от механических примесей, то применяют складчатый фильтр. Для его изготовления простой фильтр раскрывают, как указано на рис. 7, б, и складывают по радиусу то в одну, то в другую сторону так, чтобы получилась гармоника, которую расправляют и вставляют в воронку.

При фильтровании сливают взмученную жидкость вместе с осадком по стеклянной палочке на фильтр.

§ 3. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ РАБОТЫ ПОЛУМИКРОМЕТОДОМ

Для выполнения лабораторных работ полумикрометодом каждый студент получает в индивидуальное пользование штатив с набором реактивов, пробирок и т.п. Удобны по конструкции и размерам штативы, предложенные Московским институтом стали и сплавов*.

Штатив имеет вид прямоугольного открытого шкафчика с пятью полочками. В широкие отверстия первого ряда ($d = 12-13$ мм) помещают склянки-пробирки с жидкими реактивами и растворами. Маленькие отверстия второго ряда ($d = 5-6$ мм) являются упором

* См.: Васильева З.Г. и др. Лабораторный практикум по общей химии. Полумикрометод. М., Химия, 1971.

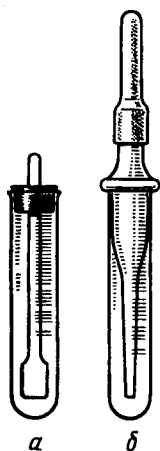


Рис. 8. Слянки-пробирки для полумикрометода:

а - для хранения сухих реактивов;
б - для хранения жидких реактивов

для склянок-пробирок с реактивами, находящихся на выше расположенной полочке. В штативе имеются два выдвижных ящика, в которых хранят микроколбы, фарфоровые тигли, фарфоровые чашки, стеклянные палочки с оплавленными концами, предметные стекла, ерш для мытья посуды, фильтровальную бумагу, асбестовый картон, медицинскую и капиллярную пипетки, пинцет, пробирки конические и цилиндрические, изогнутые трубки и пр.

Сухие реактивы находятся в пробирках с резиновыми пробками, в которые вставлены стеклянные микрошпатели (рис. 8, *а*). Растворы находятся в небольших круглодонных склянках-пробирках, изготовленных из стекла или химически стойких пластмасс, с шлифованными пробками-пипетками (рис. 8, *б*).

На все склянки с реактивами наклеивают этикетки с названием реактивов и их формулами. Этикетки обычно парафинируют для предохранения от действия применяемых реактивов.

Техника выполнения отдельных операций

Взятие реактивов. Реактивы для опытов, проводимых полумикрометодом, берут в очень малых количествах. Сухие вещества следует брать микрошпателем, растворы — пипеткой.

Категорически запрещается брать разные реактивы одним и тем же микрошпателем или одной и той же пипеткой.

Внося сухие вещества или растворы в рабочую пробирку, не следует опускать конец микрошпателя или пипетки глубоко в пробирку, а также касаться ее внутренних стенок во избежание загрязнения исходных реактивов. После того как реактив перенесен в рабочую пробирку, микрошпатель или пипетку возвращают в пробирку с соответствующим реактивом и ставят ее в гнездо штатива, из которого она была взята.

Измельчение твердого вещества производят пестиком в фарфоровой ступке.

Работа с газообразными веществами. При получении газов исходные вещества помещают в реакционный сосуд — микроколбу или пробирку. Если газ исследуют непосредственно при его выде-

Рис. 9. Прибор для наблюдения за горением газа

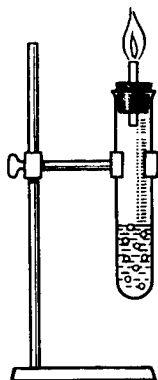
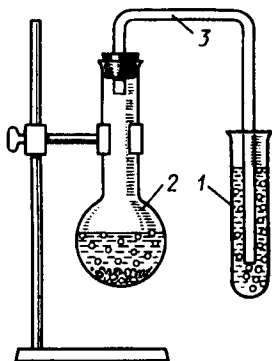


Рис. 10. Прибор для получения газа и исследования взаимодействия его с раствором:

1 - газоприемник; 2 - микроколба; 3 - газоотводная трубка



лении, отмечая его цвет и запах, то получение газа можно вести в открытой пробирке. Цвет газа виден через стекло пробирки, запах определяют, направляя легким движением руки струю газа к себе. Если нужно наблюдать горение газа, то после вытеснения из прибора воздуха (через 5—10 с после начала реакции) газ зажигают у выхода его из газоотводной трубки (рис. 9). Если же газ требуется собрать, пропустить в воду или в какой-либо раствор (рис. 10), то сосуд 2, в котором происходит реакция (микроколбу или пробирку), укрепляют в лапке металлического штатива или ставят в гнездо штатива для пробирок. Конец газоотводной трубки 3 опускают

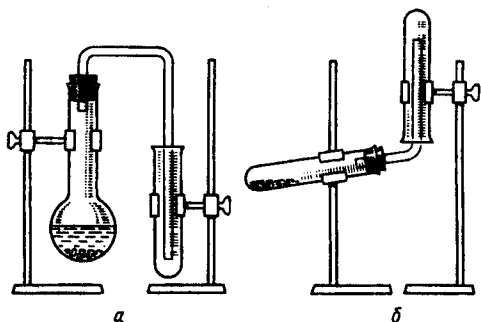


Рис. 11. Приборы для собирания газов:
а - газ тяжелее воздуха; б - газ легче воздуха

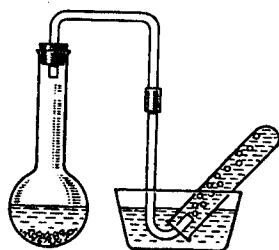


Рис. 12. Собираение газа над водой

в газоприемник 1, где выделяющийся газ реагирует с каким-либо веществом.

Наполнение сосудов газом часто производят методом вытеснения воздуха (рис. 11). В этом случае пробирку-приемник закрепляют в штативе вертикально, отверстием вверх — для газов тяжелее воздуха (рис. 11, а) или вверх дном — для газов легче воздуха (рис. 11, б). Газы с плотностью, близкой к плотности воздуха, и практически нерастворимые в воде собирают над водой по методу вытеснения воды газом (рис. 12).

§ 4. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Фотоэлектроколориметр *

Фотоэлектроколориметр, или фотоколориметр, предназначен для определения оптической плотности окрашенных растворов.

Если через окрашенный раствор пропускать свет, то часть световой энергии будет поглощаться молекулами окрашенного вещества. И чем больше в растворе таких молекул, тем больше световой энергии будет поглощено и тем меньше ее пройдет через раствор.

Логарифм отношения величины падающего светового потока (I_0) к величине светового потока, выходящего из поглощающей среды (I), называется оптической плотностью раствора (D):

$$D = \lg \frac{I_0}{I}.$$

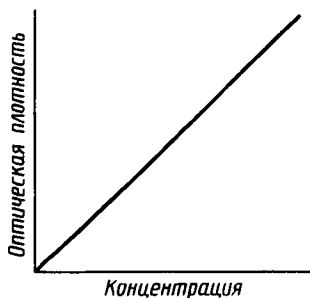
Согласно одному из законов поглощения света — закону Бееера — для одного и того же вещества при постоянной толщине раствора оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации раствора (c):

$$D = kc.$$

Измеряя оптическую плотность нескольких растворов с разной,

* Поскольку в разных учебных лабораториях применяют фотоэлектроколориметры разных марок, подробное описание и рисунок прибора приводить нецелесообразно. При работе с прибором следует пользоваться приложенной к нему инструкцией.

но известной концентрацией окрашенного вещества, строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности от концентрации раствора (рис. 13). По калибровочной кривой можно определить концентрацию раствора, измерив его оптическую плотность.



Правила работы на фотоэлектроколориметре

Рис. 13. Зависимость оптической плотности раствора от его концентрации (калибровочная кривая)

1. Налить в кювету исследуемый раствор до метки и протереть торцевые стенки кюветы фильтровальной бумагой.
2. Кювету с исследуемым раствором поместить в свободную ячейку правого кюветодержателя и передвижением рукоятки на правой стенке прибора установить ее на пути светового потока.
3. Перекрыть световые потоки. Для этого рукоятку на верхней панели прибора переместить вправо.
4. Установить стрелку микроамперметра на «0» с помощью рукоятки, расположенной на левой стенке прибора.
5. Установить правый и левый измерительные барабаны отсчета 0—100.
6. Открыть световые потоки — рукоятку на верхней панели переместить влево.
7. Вращением левого измерительного барабана добиться установки стрелки микроамперметра на «0».
8. Передвинуть правый кюветодержатель так, чтобы световой поток проходил через растворитель.
9. Вращением правого измерительного барабана добиться установки стрелки микроамперметра на «0».
10. По красной шкале правого барабана отсчитать значение оптической плотности раствора (с точностью до 0,001).
11. Вынуть кювету с раствором, вылить раствор и сполоснуть ее дистиллированной водой.

Кондуктометр

Кондуктометр предназначен для определения удельной электрической проводимости раствора.

Удельной электрической проводимостью раствора (σ , См·м)

называется электрическая проводимость столбика раствора длиной 1 см при поперечном сечении 1 см². Удельная электрическая проводимость — величина, обратная удельному сопротивлению (r):

$$\sigma = 1/r.$$

Так как перенос электричества через раствор электролита осуществляется ионами, то удельная электрическая проводимость зависит от концентрации ионов в растворе и скорости их движения.

Правила работы на кондуктометре*

1. Налить в стакан (на $1/2$ его объема) анализируемый раствор и поместить в него измерительный электрод, предварительно вытерев его фильтровальной бумагой.
2. Поворотом винта на передней панели прибора подобрать такой диапазон для измерения, чтобы стрелка гальванометра отклонилась примерно до середины шкалы.
3. Рассчитать величину удельной электрической проводимости раствора, приняв всю шкалу (50 делений) за электрическую проводимость, указанную диапазоном.
4. Вынуть из раствора измерительный электрод и поместить его в стакан с водой.
5. Раствор вылить и ополоснуть измерительный стакан водой.

pH-метр — милливольтметр

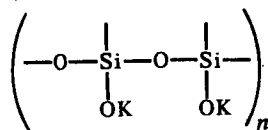
pH-метр — милливольтметр предназначен для определения водородного показателя среды (pH) и окислительно-восстановительного потенциала электрода.

Действие прибора основано на измерении разности потенциалов (ЭДС) двух электродов — измерительного и вспомогательного, помещенных в испытуемый раствор.

В качестве измерительного электрода при определении pH раствора используют стеклянный электрод.

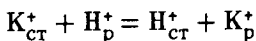
Поверхность стекла является полиэлектролитом, отвечающим формуле

* При работе с прибором следует пользоваться приложенной к нему инструкцией.



где К — катионы (Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+).

При соприкосновении поверхности стекла с раствором кислоты на ней происходит реакция ионного обмена



и устанавливается ионное равновесие. При этом на границе возникает скачок потенциала, величина которого зависит от активности ионов водорода:

$$E_{\text{р}} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+},$$

где $E_{\text{р}}$ — равновесный потенциал электрода; E° — стандартный потенциал электрода; R — молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль ($\sim 96\,500$ Кл/моль); a_{H^+} — активность ионов водорода.

В качестве вспомогательного электрода обычно применяют проточный хлорсеребряный электрод.

Правила работы на рН-метре

1. Перед каждым погружением электродов в анализируемый раствор их необходимо тщательно промыть дистиллированной водой и удалить с них избыток воды фильтровальной бумагой.
2. Переключатели «Виды работ» и «Пределы измерения» установить соответственно в положения «рН» и «—1—14».
3. Включить прибор в сеть 220 В. При этом на передней панели прибора загорается контрольная лампочка.
4. Провести ориентировочное измерение рН, после чего переключить тумблер в положение, соответствующее диапазону измеряемого рН, и провести точное измерение.
5. После измерения промыть электроды и погрузить их в дистиллированную воду.

§ 5. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПОТЕНЦИАЛОВ ЭЛЕКТРОДОВ

Электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента называется максимальная разность потенциалов электродов.

Измерение ЭДС элемента обычно проводят компенсационным методом на установке, электрическая схема которой представлена на рис. 14, а.

Компенсационный метод заключается в том, что в момент измерения разности потенциалов электродов ток, проходящий через элемент, близок к нулю. Для этого к исследуемому элементу 6 подводят противо-ЭДС от внешнего источника 5, значение которого регулируется с помощью потенциометра 4. В измерительную цепь включают также гальванометр 2 для регистрации тока и вольтметр для измерения напряжения. В момент, когда выходное напряжение внешнего источника тока равно ЭДС гальванического элемента (момент компенсации ЭДС), сила тока в цепи равна нулю (стрелка гальванометра не отклоняется). Измеренное в этот момент вольтметром напряжение на клеммах гальванического элемента равно его ЭДС.

Более простой, но менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического

элемента с помощью вольтметра, имеющего высокое сопротивление (рис. 14, б). Вследствие высокого сопротивления мал ток, протекающий через элемент, поэтому невелика разница между ЭДС и напряжением элемента.

При измерении ЭДС (рис. 14, б) замыкают ключ 3 и по шкале вольтметра 7 находят ЭДС.

Для измерения потенциала электрода определяют ЭДС элемента, состоящего из исследуемого электрода и электрода сравнения, потенциал которого известен (рис. 15). В качестве электродов сравнения используют водородный, кало-

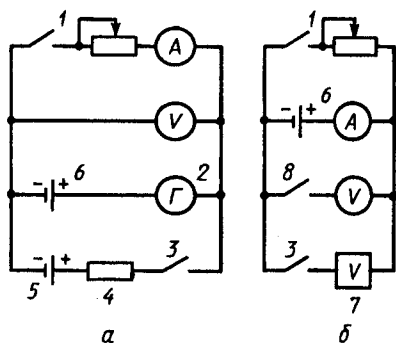


Рис. 14. Электрические схемы установок для измерения ЭДС и напряжения гальванических элементов с помощью потенциометра (а) или высокоомного вольтметра (б):

1, 3, 8 - ключи; 2 - гальванометр; 4 - потенциометр; 5 - нормальный элемент; 6 - исследуемый элемент; 7 - высокоомный вольтметр

мельный, хлорсеребряный, оксидно-ртутный и др. Исследуемый электрод соединяют с помощью электролитических ключей 4 и 6 через промежуточный сосуд 5 с электродом сравнения. (Если в качестве электрода сравнения используют водородный, каломельный или хлорсеребряный электроды, то промежуточный сосуд и электролитические ключи заполняют насыщенным раствором хлорида калия.) Высокоомным вольтметром 1 (катодным вольтметром или рН-метром) измеряют разность потенциалов изучаемого электрода и электрода сравнения. Так как потенциал электрода сравнения известен, то можно рассчитать потенциал измеряемого электрода.

Разность потенциалов можно определить компенсационным методом на установке, схема которой приведена на рис. 14, б.

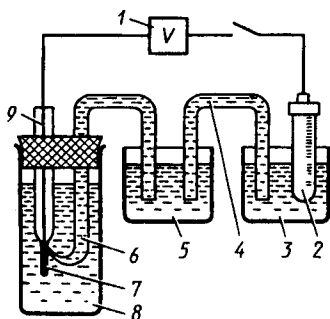


Рис. 15. Схема установки для измерения потенциала электрода: 1 - катодный вольтметр; 2 - электрод сравнения; 3 - сосуд с электродом сравнения; 4 - соединительный электролитический ключ; 5 - промежуточный сосуд; 6 - электролитический ключ с капилляром, прижимаемым к электроду; 7 - изучаемый электрод; 8 - сосуд для изучаемого электрода; 9 - токоотвод

§ 6. МАССА И КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА. КОНЦЕНТРАЦИЯ

Массу вещества измеряют в граммах, а количество в молях. Моль — количество вещества, которое содержит столько определенных структурных единиц (молекул, атомов, ионов и т.д.), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12.

При использовании термина моль следует указывать частицы, к которым относится этот термин. Соответственно, можно говорить «моль молекул», «моль атомов», «моль ионов» и т.д. Например, моль молекул водорода, моль атомов водорода, моль ионов водорода. Так как 0,012 кг углерода-12 содержит $\sim 6,022 \cdot 10^{23}$ атомов углерода (постоянная Авогадро), то моль — такое количество вещества, которое содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных элементов (молекул, атомов, ионов и др.).

Отношение массы вещества к количеству вещества называют молярной массой (M). Другими словами, молярная масса — это масса одного моля вещества. Основной единицей молярной массы является кг/моль, на практике г/моль. Например, молярная масса

лития $M(\text{Li}) = 6,939$ г/моль, молярная масса метана $M(\text{CH}_4) = 16,043$ г/моль.

Любое соединение, кроме молярной массы, характеризуется относительной молекулярной массой.

Относительная молекулярная масса M_r — это молярная масса соединения, отнесенная к $1/12$ молярной массы атома углерода-12. Например, $M_r(\text{CH}_4) = 16,043$. Относительная молекулярная масса — величина безразмерная.

Относительная атомная масса A_r — это молярная масса атома вещества, отнесенная к $1/12$ молярной массе атома углерода-12. Например, $A_r(\text{Li}) = 6,939$.

Концентрация. Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объему или массе этой системы называют концентрацией. Известно несколько способов выражения концентрации.

Молярная концентрация c — отношение количества вещества (в молях), содержащегося в системе (например, в растворе), к объему V этой системы. Единица измерения молярной концентрации моль/ м^3 (дольная производная, СИ — моль/л). Например, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, $c(\text{KOH}) = 0,5$ моль/л. Раствор, имеющий концентрацию 1 моль/л, называют молярным раствором и обозначают 1 М раствор; соответственно раствор, имеющий концентрацию 0,5 моль/л, обозначают 0,5 М.

Молярная концентрация эквивалентов $c_{\text{ЭК}}$ (нормальная концентрация) — это отношение количества вещества эквивалентов (моль) к объему раствора (л). Единица измерения нормальной концентрации моль/л (дольная производная, СИ). Например, $c_{\text{ЭК}}(\text{KOH}) = 1$ моль/л, $c_{\text{ЭК}}(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, $c_{\text{ЭК}}(1/3 \text{ AlCl}_3) = 1$ моль/л. Раствор, в одном литре которого содержится 1 моль вещества эквивалентов, называют нормальным и обозначают 1 н. Соответственно могут быть 1 н., 0,01 н. и т.п. растворы.

Моляльность b — отношение количества растворенного вещества (в молях) к массе m растворителя. Единица измерения моляльности моль/кг. Например, $b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = 2$ моль/кг.

Молярная доля — отношение количества вещества данного компонента (в молях), содержащегося в системе, к общему количеству вещества (в молях). Молярная доля может быть выражена в долях единицы, процентах (%), промилле (тысячная часть %) и в миллионных долях (млн^{-1}).

Массовая доля — отношение массы данного компонента, содержащегося в системе, к общей массе этой системы. Массовая доля может быть выражена в долях единицы, процентах (%), промилле и

миллионных долях. Массовая доля данного компонента, выраженная в процентах, показывает, сколько граммов данного компонента содержится в 100 г раствора.

Объемная доля — отношение объема компонента, содержащегося в системе, к общему объему системы. Объемная доля может быть выражена в долях единицы, процентах, промилле и миллионных долях.

Массовая концентрация — отношение массы компонента, содержащегося в системе (растворе), к объему этой системы (раствора). Единица измерения массовой концентрации — кг/м^3 , кг/дм^3 , кг/см^3 , г/дм^3 и г/л .

Титр раствора T — масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре или в одном миллилитре раствора. Единица измерения титра — кг/см^3 , г/см^3 , г/мл .

РАБОТА 1. ОЗНАКОМЛЕНИЕ С НЕКОТОРЫМИ ОПЕРАЦИЯМИ ЛАБОРАТОРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРАКТИКИ И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫМИ ПРИБОРАМИ

Ц е л ь р а б о т ы - ознакомление студентов с взвешиванием, измерением объемов жидкостей, титрованием и др., а также с некоторыми химическими измерительными приборами.

При подготовке к выполнению лабораторной работы необходимо ознакомиться с § 2—4 Введения, описанием лабораторной работы и ответить на контрольные вопросы.

Контрольные вопросы

1. При взвешивании на лабораторных теххимических весах на чашке весов оказались разновески 20 и 2 г. Как правильно записать массу взвешиваемого предмета?
2. Взяты навески 15 и 5 г. Для какой из них относительная ошибка при одинаковой точности взвешивания будет больше?
3. Каково назначение мерного цилиндра, бюретки, пипетки, мерной колбы?
4. Уровень каких растворов устанавливают по нижнему краю мениска? По верхнему краю мениска?
5. Что называется процессом титрования?

О П Ы Т 1. ВЗВЕШИВАНИЕ ВЕЩЕСТВ НА ТЕХНОХИМИЧЕСКИХ ВЕСАХ

а) *Контрольное взвешивание.* Убедитесь в правильной установке весов. Получите у лаборанта предмет для контрольного взвешивания, например металлическую пластинку. Руководствуясь правилами взвешивания, взвесьте пластинку с точностью до 0,01 г. Запишите в журнал найденную массу пластинки. Узнайте у лаборанта истинную массу пластинки.

Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности взвешивания.

Абсолютная погрешность Δe при определении массы представляет собой разность между истинной массой предмета $m_{\text{ист}}$ и полученной опытным путем $m_{\text{оп}}$:

$$\Delta e = m_{\text{ист}} - m_{\text{оп}}.$$

Относительная погрешность δ равна отношению абсолютной погрешности к истинной массе предмета и выражается в процентах:

$$\delta, \% = \frac{\Delta e}{m_{\text{ист}}} 100.$$

Результаты опыта сведите в таблицу:

Номер	$m_{\text{оп}}, \text{г}$	$m_{\text{ист}}, \text{г}$	Δe	$\delta, \%$

б) *Взвешивание сыпучих веществ* (по указанию преподавателя взвесьте 0,5—1,5 г сухой соли).

Убедитесь в правильной установке весов. При арретированных весах положите на левую чашку весов лист бумаги («тару») и взвесьте его. В соответствии с полученным заданием на правую чашку весов добавьте необходимые разновески. Насыпая соль небольшими порциями на «тару», добейтесь уравнивания чашек весов.

Запишите в журнал массу навески с точностью до 0,01 г. Из бумаги (тары) сделайте пакетик, напишите на нем массу навески и химическую формулу взвешенной соли и сдайте лаборанту (навеска будет использована в других лабораторных работах).

О П Ы Т 2. ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРА ЩЕЛОЧИ РАСТВОРОМ КИСЛОТЫ

Получите у лаборанта в пронумерованной мерной колбе щелочь и приготовьте ее водный раствор в объеме данной колбы. Отберите пипеткой приготовленный раствор в коническую колбу и добавьте 1—2 капли фенолфталеина.

В бюретку налейте раствор соляной кислоты известной концентрации и приведите бюретку в рабочее положение.

Оттитруйте отобранный раствор щелочи раствором HCl . Конец титрования определяют по исчезновению окраски фенолфталеина. Титрование проведите не менее двух раз. Если результаты титрования одинаковы или отличаются друг от друга не более чем на 0,1 мл, закончите титрование. В противном случае титрование повторите. Результат титрования проверьте у лаборанта. Полученные данные сведите в таблицу:

Номер колбы	Объем пипетки, мл	$c(\text{HCl})$, моль/л	V_{HCl} , мл		
			1	2	среднее

О П Ы Т 3. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОЙ КРИВОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Приготовьте пять растворов соли (CuSO_4 , NiCl_2 или CoCl_2) с концентрацией в 50; 20; 10; 6; 25 и 5 раз меньше исходного раствора. Для этого в бюретку налейте исходный раствор и установите ее в рабочее положение. В пять мерных колб на 50 мл из бюретки налейте исходного раствора: в первую — 1мл, во вторую — 2,5; в третью — 5; в четвертую — 8; в пятую — 10,0 мл. Долейте колбы водой до метки, закройте пробками и тщательно перемешайте растворы.

На фотоколориметре измерьте оптическую плотность приготовленных растворов, начиная с раствора меньшей концентрации.

Примечание. При работе на фотоколориметре пользуйтесь

светофильтром № 7 для раствора CuSO_4 ; № 8 — для раствора NiCl_2 и № 9 — для раствора CoCl_2 .

В лабораторном журнале запишите молярную концентрацию исходного раствора, рассчитайте концентрации всех приготовленных растворов.

Результаты опыта внесите в таблицу:

Номер колбы	Исходный раствор, мл	Молярная концентрация раствора	Оптическая плотность раствора
1	1,0		
2	2,5		
3	5,0		
4	8,0		
5	10,0		

На миллиметровой бумаге постройте калибровочную кривую зависимости оптической плотности раствора от его концентрации, откладывая на оси абсцисс концентрацию, на оси ординат оптическую плотность. Масштаб выберите таким образом, чтобы угол наклона калибровочной кривой был близок к 45° . Укажите состав и исходную концентрацию раствора. График вклейте в тетрадь.

О П Ы Т 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ПО ЕГО ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

Получите у лаборанта в пронумерованной мерной колбе раствор окрашенного вещества (CuSO_4 , NiCl_2 или CoCl_2) неизвестной концентрации. Долейте колбу дистиллированной водой до метки.

На фотоколориметре измерьте оптическую плотность приготовленного раствора и по калибровочной кривой определите его молярную концентрацию. Запишите результат опыта в журнал и проверьте его правильность по номеру колбы у преподавателя.

О П Ы Т 5. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОЙ КРИВОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРА ОТ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ

Приготовьте пять растворов (BaCl_2 , H_2SO_4 или HCl) с концентрацией в 50; 20; 10; 6,25 и 5 раз меньшей концентрации исходного раствора.

Для этого налейте в бюретку исходный раствор и установите бюретку в рабочее положение. В пять мерных колб на 50 мл из бюретки налейте исходного раствора: в первую — 1,0 мл; во вторую — 2,5; в третью — 5,0; в четвертую — 8,0; в пятую — 10,0 мл. Долейте колбы водой до метки, закройте их пробками и тщательно перемешайте растворы.

На кондуктометре измерьте удельную электрическую проводимость приготовленных растворов, начиная с раствора меньшей концентрации.

Результаты опыта запишите в таблицу:

Номер колбы	Исходный раствор, мл	Молярная концентрация раствора, моль/л	Удельная электрическая проводимость раствора, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
1	1,0		
2	2,5		
3	5,0		
4	8,0		
5	10,0		

На миллиметровой бумаге постройте калибровочную кривую зависимости удельной электрической проводимости раствора от его концентрации, откладывая на оси абсцисс концентрации растворов, на оси ординат значения удельной электрической проводимости. Масштаб выберите таким образом, чтобы угол наклона калибровочной кривой был близок к 45° . Укажите состав и концентрацию исходного раствора. График вклейте в тетрадь.

О П Ы Т 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ПО ЕГО УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Получите у лаборанта в пронумерованной мерной колбе раствор вещества (BaCl_2 , H_2SO_4 , HCl) неизвестной концентрации. Долейте колбу дистиллированной водой до метки.

На кондуктометре измерьте удельную электрическую проводимость приготовленного раствора и по калибровочной кривой определите его молярную концентрацию. Результаты опыта запишите в журнал и проверьте их у преподавателя.

РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Ц е л ь р а б о т ы - нахождение молярной массы диоксида углерода по плотности газа и на основе уравнения Клапейрона-Менделеева.

Молярная масса — это масса одного моля вещества. Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ($p_0 = 101,3$ кПа, $T_0 = 273$ К) занимает объем 22,4 л. Эта величина называется молярным объемом газа при нормальных условиях.

Определение молярной массы газа может быть выполнено несколькими способами. Чаще всего ее определяют, исходя из абсолютной и относительной плотности газов.

Абсолютной плотностью газа ρ называется масса единицы объема газа при нормальных условиях; за единицу объема газа обычно принимают 1 л. Зная массу 1 л газа при нормальных условиях ρ и его молярный объем 22,4 л, определяют молярную массу газа M :

$$M = 22,4 \rho.$$

Для приведения объема газа к нормальным условиям используют уравнение газового состояния

$$\frac{Vp}{T} = \frac{V_0 p_0}{T_0} \quad \text{или} \quad V_0 = \frac{VpT_0}{p_0 T},$$

где V — объем газа, измеренный при реальных условиях, т.е. при атмосферном давлении p и температуре T ; V_0 — объем газа при нормальном давлении p_0 и температуре T_0 .

Относительной плотностью d первого газа по второму называют отношение плотностей этих газов

$$d = \rho_1 / \rho_2,$$

где ρ_1 — плотность первого газа; ρ_2 — плотность второго газа.

Это отношение можно заменить отношением масс газов, содержащихся в одинаковых объемах при одинаковой температуре:

$$d = \rho_1 / \rho_2 = m_1 / m_2,$$

где m_1 — масса первого газа; m_2 — масса второго газа.

Известно, что равные объемы двух газов, взятых при одинаковых условиях, содержат одинаковое число молекул. Следовательно, их массы относятся друг к другу как их молярные массы:

$$m_1/m_2 = M_1/M_2.$$

Так как m_1/m_2 — плотность первого газа по второму, то

$$d = M_1/M_2; \quad M_1 = M_2 d.$$

Молярную массу газа можно вычислить также, пользуясь уравнением Клапейрона—Менделеева:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \text{или} \quad M = \frac{mRT}{pV},$$

где p — давление, кПа; V — объем, л; m — масса, г; M — молярная масса, г/моль; R — молярная газовая постоянная, равная 8,314 л·кПа/(моль·К); T — абсолютная температура, К.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют абсолютной и относительной плотностью газа?
2. Для осушки газов применяются следующие вещества: гидроксид натрия, серная кислота, хлорид кальция, оксид кальция. Какие из этих веществ можно использовать для осушки: а) диоксида углерода; б) аммиака; в) азота; г) кислорода; д) сероводорода? Ответ мотивируйте.
3. Можно ли переставить местами склянки, содержащие раствор гидрокарбоната натрия и концентрированную кислоту, при очистке диоксида углерода? Ответ объясните.
4. Масса колбы с воздухом равна 63,872 г. После замещения воздуха газом масса колбы оказалась равной 64,182 г. Вместимость колбы 470 мл, температура 15°C, давление 102,66 кПа. Рассчитайте относительную плотность газа по воздуху и его молярную массу. *Ответ:* 1,53; 44,2 г/моль.
5. Масса 1 л газа при 21°C и 96,26 кПа равна 2,52 г. Рассчитайте относительную плотность газа по водороду и его молярную массу. *Ответ:* 32; 64 г/моль.
6. Рассчитайте молярную массу газа, если масса 1 мл его равна 1,96 мг (условия нормальные). *Ответ:* 43,9 г/моль.
7. Рассчитайте массу 10 л азота при нормальных условиях. *Ответ:* 12 г.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Диоксид углерода получают в аппарате Киппа (рис. 16) действием раствора соляной кислоты на мрамор CaCO_3 . Получаемый

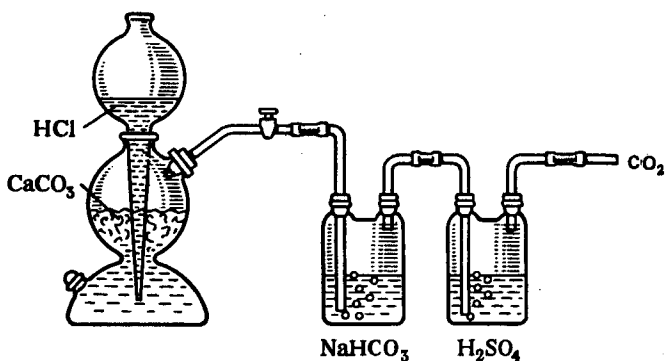


Рис. 16. Аппарат Киппа с промывными склянками

диоксид углерода очищают от брызг соляной кислоты, промывая его раствором гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , и осушают, пропуская через концентрированную серную кислоту.

Диоксидом углерода наполняют стеклянный сосуд, снабженный двумя кранами.

Сосуд для сбора CO_2 взвесьте на теххимических весах с точностью до 0,01 г.

Наполните сосуд (при открытых кранах) диоксидом углерода, получаемым в аппарате Киппа в течение 3—4 мин, перекройте оба крана и взвесьте сосуд с CO_2 с той же точностью.

Наполнение и взвешивание сосуда необходимо производить 2—3 раза до постоянной массы, т.е. когда два последовательных результата либо одинаковы, либо отличаются друг от друга не более чем на 0,01 г.

Определите объем сосуда, заполнив его водой и перелив воду в мерный цилиндр.

Запишите в журнал массу сосуда с воздухом (m_1), массу сосуда с диоксидом углерода (m_2), его объем (V), давление и температуру, при которых проводился опыт. По полученным данным рассчитайте:

1. Объем газа в сосуде при нормальных условиях.
2. Массу воздуха ($m_{\text{в}}$) в объеме сосуда, зная, что масса 1 л воздуха при нормальных условиях равна 1,293 г.
3. Разность между массой диоксида углерода и массой воздуха в объеме сосуда ($\Delta m = m_2 - m_1$).
4. Массу диоксида углерода в объеме сосуда ($m_{\text{CO}_2} = m_{\text{в}} + \Delta m$).

5. Молярную массу диоксида углерода: а) по абсолютной плотности, определив массу 1 л CO_2 ; б) по относительной плотности, определив относительную плотность CO_2 по воздуху, зная, что молярная масса воздуха равна 28,9 г/моль; в) по уравнению Клапейрона—Менделеева.

6. Погрешность опыта: а) абсолютную; б) относительную (см. работу 1, опыт 1).

Запишите уравнения реакций, протекающих в аппарате Киппа и промывных склянках.

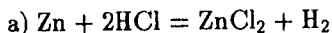
РАБОТА 3. ЭКВИВАЛЕНТ И МОЛЯРНАЯ МАССА ЭКВИВАЛЕНТОВ

Ц е л ь р а б о т ы - ознакомление с понятием эквивалента вещества и методикой расчета, связанной с законом эквивалентов.

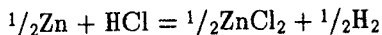
Эквивалент (Э) — это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Так же, как молекула, атом или ион, эквивалент безразмерен. И так же, как в случае молекул, атомов или ионов, состав эквивалентов выражают с помощью знаков и формул.

Для того чтобы определить состав эквивалентов вещества и правильно записать его химическую формулу, надо исходить из конкретной реакции, в которой участвует данное вещество.

Рассмотрим несколько примеров определения формулы эквивалента:

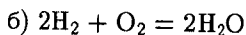


В данной окислительно-восстановительной реакции участвует два электрона. На один электрон приходится

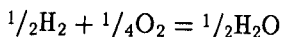


т.е. одному электрону соответствует $1/2$ атома Zn , одна молекула HCl , $1/2$ молекулы ZnCl_2 и $1/2$ молекулы H_2 .

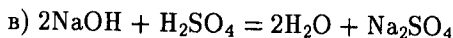
Отсюда $\text{Э}(\text{Zn}) = 1/2\text{Zn}$; $\text{Э}(\text{HCl}) = \text{HCl}$; $\text{Э}(\text{ZnCl}_2) = 1/2\text{ZnCl}_2$; $\text{Э}(\text{H}_2) = 1/2\text{H}_2$.



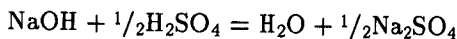
В данной окислительно-восстановительной реакции участвует четыре электрона. На один электрон приходится



Отсюда $\mathcal{E}(\text{H}_2) = 1/2\text{H}_2$; $\mathcal{E}(\text{O}_2) = 1/4\text{O}_2$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = 1/2\text{H}_2\text{O}$



В данной ионообменной реакции участвует два иона водорода. На один ион водорода приходится



Поэтому $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = \text{NaOH}$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2\text{H}_2\text{SO}_4$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$; $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Единицей количества вещества является моль. *Моль* — количество вещества, содержащего $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных элементов: атомов, молекул, ионов, эквивалентов.

Таким образом, *моль эквивалентов* — количество вещества, содержащего $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Массу одного моля эквивалентов называют *молярной массой эквивалентов вещества* (M_3), г/моль.

Например, молярные массы эквивалентов веществ в рассмотренных реакциях равны:

$$M_3(\text{Zn}) = 1/2 M(\text{Zn}) = 1/2 \cdot 65 = 32,5 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{O}_2) = 1/4 M(\text{O}_2) = 1/4 \cdot 32 = 8 \text{ г/моль и т.д.}^*$$

Для расчета молярной массы эквивалентов вещества можно использовать формулы:

а) для простого вещества

$$M_3 = \frac{M_A}{B},$$

* Число, обозначающее, какая доля от реальной частицы эквивалентна одному иону водорода или одному электрону, получило название фактора эквивалентности f_3 . Например, в рассматриваемых реакциях $f_3(\text{Zn}) = 1/2$; $f_3(\text{O}_2) = 1/4$; $f_3(\text{NaOH}) = 1$.

где M_A — молярная масса атома данного вещества; B — валентность атома;

б) для сложного вещества

$$M_3 = \frac{M}{Bn},$$

где M — молярная масса данного вещества; B — валентность функциональной группы; n — число функциональных групп в молекуле.

Для кислот функциональной группой является ион водорода, для оснований — ион гидроксила, для солей — ион металла.

Например,

$$M_3(\text{Al}) = \frac{M_A}{B} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M}{Bn} = \frac{98}{1 \cdot 2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{NaOH}) = \frac{M}{Bn} = \frac{40}{1 \cdot 1} = 40 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M}{Bn} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль}.$$

Остановимся на понятии объема моля эквивалентов газа. Как известно, моль любого газа при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$ или 760 мм рт. ст.) занимает объем, равный $22,4 \text{ л}$. Исходя из этой величины можно рассчитать объем одного моля эквивалентов газа при нормальных условиях.

Например, для водорода: $\mathcal{O}(\text{H}_2) = 1/2 \text{ H}_2$; моль эквивалентов водорода в два раза меньше его моля (молекул) и поэтому объем одного моля эквивалентов водорода также в два раза меньше его молярного объема: $22,4 \text{ л} : 2 = 11,2 \text{ л}$.

Для кислорода: $\mathcal{O}(\text{O}_2) = 1/4 \text{ O}_2$, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема: $22,4 \text{ л} : 4 = 5,6 \text{ л}$.

Все вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. *Массы участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов (закон эквивалентов):*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{31}}{M_{32}}.$$

Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалента, получаем

$$\frac{m_1}{M_{\text{э}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{э}2}},$$

т.е. количества молей эквивалентов, участвующих в реакции вещества, равны между собой.

Для реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов записывают следующим образом:

$$c_{\text{эк}(1)} V_1 = c_{\text{эк}(2)} V_2,$$

где $c_{\text{эк}(1)}$ и $c_{\text{эк}(2)}$ — молярные концентрации эквивалентов растворов, моль экв/л; V_1 и V_2 — объемы реагирующих растворов, мл.

Пример 1. Какую навеску алюминия растворили в кислоте, если объем выделившегося водорода при $T = 291 \text{ К}$ и $p_{\text{H}_2} = 734 \text{ мм рт. ст.}$ равен 113 мл?

Решение. а) Находим объем, который занимают 113 мл водорода при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{VpT_0}{p_0T} = \frac{113 \cdot 734 \cdot 273}{760 \cdot 291} = 103 \text{ мл.}$$

б) Зная, что молярная масса эквивалентов алюминия $M_{\text{э}}(\text{Al}) = 9 \text{ г/моль}$ и объем одного моля эквивалентов водорода при н.у. равен 11,2 л, по закону эквивалентов рассчитываем навеску алюминия:

$$\begin{array}{ccccccc} 9 \text{ г Al} & \text{вытесняют} & \text{из кислоты} & 11\,200 \text{ мл H}_2 \\ x \gg \text{Al} & \gg & \gg & \gg & 103 \gg \text{H}_2 \end{array}$$

$$x = \frac{9 \cdot 103}{11\,200} = 0,082 \text{ г.}$$

Следовательно, в кислоте растворили 0,082 г Al.

Пример 2. Молярная масса эквивалентов металла равна 56 г/моль. Сколько мл кислорода (н.у.) образуется при разложении 1,28 г оксида этого металла?

Решение. а) Определяем молярную массу эквивалентов оксида металла. Оксид металла — это соединение металла с кислородом. Поэтому молярная масса эквивалентов оксида представляет собой сумму:

$$\begin{aligned} M_{\text{э}}(\text{оксида}) &= M_{\text{э}}(\text{металла}) + M_{\text{э}}(\text{кислорода}) = \\ &= 56 + 8 = 64 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

б) Зная, что 1 моль эквивалентов кислорода при н.у. занимает объем 5,6 л, по закону эквивалентов рассчитываем объем образовавшегося кислорода:

$$\begin{array}{ccccccc} 64 \text{ г оксида металла образуют} & 5600 \text{ мл } O_2 \\ 1,28 \gg & \gg & \gg & \gg & x \gg & O_2 \end{array}$$

$$x = \frac{1,28 \cdot 5600}{64} = 112 \text{ мл.}$$

Следовательно, образуется 112 мл O_2 .

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют эквивалентом вещества?
2. Как определить молярную массу эквивалентов кислоты, основания, соли в ионообменных реакциях? Приведите примеры и расчеты.
3. К раствору, содержащему 1 г соляной кислоты, прибавили раствор, содержащий 1 г гидроксида натрия. Будет ли полученный раствор нейтральным, кислым или щелочным? Ответ подтвердите расчетом.
4. Сколько молей эквивалентов цинка вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 2,8 л водорода при н.у.? *Ответ:* 0,25 моль эквивалентов.
5. Металл массой 0,50 г вытеснил из раствора кислоты 198 мл водорода, собранного и измеренного над водой при $25^\circ C$ и 745 мм рт. ст. Давление насыщенного водного пара равно 23,5 мм рт. ст. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла. *Ответ:* 32,7 г/моль.
6. При взаимодействии 6,75 г металла с серой образовалось 18,75 г сульфида. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла. *Ответ:* 9 г/моль.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ МЕТАЛЛА (Mg, Al ИЛИ Zn) МЕТОДОМ ВЫТЕСНЕНИЯ ВОДОРОДА

Метод основан на измерении объема водорода, который выделяется из кислоты при действии на нее металла.

Применяемый для этой цели прибор (рис. 17) состоит из двух бюреток, укрепленных на штативе и соединенных резиновой трубкой. В такой сообщающийся сосуд наливают воду приблизительно до половины бюреток. Одну из бюреток сверху закрывают пробкой с отводной трубкой, к которой присоединяют пробирку, где проис-

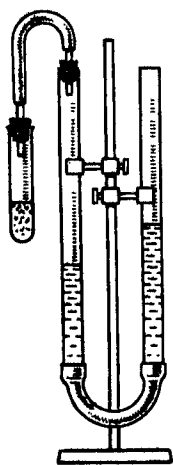


Рис. 17. Прибор для определения молярной массы эквивалентов металла

ходит реакция между кислотой и металлом. Другая бюретка служит приемником для воды, вытесняемой выделяющимся при реакции водородом.

Объем выделившегося водорода определяют по разности уровней воды в любой из бюреток до и после опыта при давлении в закрытой бюретке, равном атмосферному. Давление газа в закрытой бюретке равно атмосферному, если вода в обеих бюретках находится на одном уровне.

Даже при комнатной температуре пар над поверхностью воды обладает заметным давлением. Поэтому для определения парциального давления водорода необходимо от общего (атмосферного) давления, под которым находится водород, вычесть давление насыщенного водяного пара h (см. приложение III):

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{атм}} - h.$$

Для приведения объема выделившегося водорода к нормальным условиям используют уравнение газового состояния

$$\frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{V p}{T},$$

где V_0 — объем выделившегося водорода при н.у., мл; p_0 — парциальное давление водорода при н.у., равное 101,3 кПа (760 мм рт. ст.); T_0 — температура, 273 К; V — объем выделившегося водорода при условиях опыта, мл; p — парциальное давление водорода при данных условиях, кПа (мм рт. ст.); T — температура опыта, К.

Определив объем водорода при н.у., вычисляют массу 1 моль эквивалентов металла:

$$\begin{array}{ccccccc} m \text{ г металла вытесняют } V_0 \text{ мл водорода} \\ x & \gg & & \gg & 11\,200 & \gg & \gg \end{array}$$

Получите навеску металла у лаборанта. В пробирку налейте соляной кислоты (на одну четверть пробирки); поддерживая пробирку в наклонном положении, поместите навеску металла (не опуская в кислоту) на стенку у отверстия пробирки и закройте пробирку пробкой с отводной трубкой от бюретки.

Проверьте герметичность прибора. Для этого, не трогая бюретку с пробиркой, переместите другую бюретку вместе с лапкой штатива так, чтобы уровень воды в ней стал на 5–10 см выше, чем

в первой бюретке. Если разница в уровнях не изменяется, прибор исправен («держит»); если уровни в бюретках выравниваются, прибор негерметичен, пропускает воздух, о чем следует заявить лаборанту.

Приведите воду в бюретках к одному уровню и отметьте уровень воды в открытой бюретке. Отсчет произведите по нижнему мениску жидкости с точностью до 0,1 мл.

Страхните металл в кислоту (смойте его кислотой). Наблюдайте выделение водорода и вытеснение воды из бюретки.

По окончании реакции дайте пробирке охладиться на воздухе, после чего снова приведите воду в бюретках к одинаковому уровню. Запишите новый уровень воды в бюретке. По разности уровней воды до и после реакции рассчитайте объем выделившегося водорода.

По данным опыта определите молярную массу эквивалентов металла. Сравнивая ее с теоретическим значением молярной массы эквивалентов металла (Mg, Al, Zn), определите, какой металл был взят для реакции.

Запишите в журнал: массу навески металла, г; уровень воды в бюретке до реакции, мл; уровень воды в бюретке после реакции, мл; температуру, К; атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.); давление насыщенного водяного пара, кПа (мм рт. ст.); давление водорода, кПа (мм рт. ст.).

По полученным данным рассчитайте:

- 1) объем выделившегося водорода;
- 2) объем водорода при нормальных условиях;
- 3) теоретическую молярную массу эквивалентов Mg, Al, Zn;
- 4) опытную молярную массу эквивалентов металла;
- 5) ошибки опыта: а) абсолютную; б) относительную.

Запишите уравнение реакции взаимодействия металла с соляной кислотой.

О П Ы Т 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВА В РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА

В данном опыте предлагается определить молярную массу эквивалентов кислоты (HCl , H_2SO_4 или HNO_3) на основании результатов реакции нейтрализации, которую проводят методом титрования.

В бюретку налейте раствор щелочи известной нормальной концентрации и приведите бюретку в рабочее положение.

Пипеткой отберите раствор неизвестной кислоты с указанным

титром и перенесите его в коническую колбу. Добавьте 1—2 капли фенолфталеина.

Оттитруйте раствор кислоты. Для этого при непрерывном помешивании раствора кислоты приливайте в него по каплям раствор щелочи из бюретки до появления слабой розовой окраски.

Титрование повторите. Результаты не должны отличаться более чем на 0,1 мл.

Запишите результаты титрования в журнал.

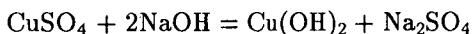
По закону эквивалентов рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора кислоты, а затем молярную массу ее эквивалентов. Определите, какая кислота была взята для реакции, сравнивая полученный результат с теоретической молярной массой эквивалентов.

Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки опыта.

Определив формулу кислоты, составьте уравнение химической реакции.

О П Ы Т 3. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

В данном опыте предлагается проверить справедливость закона эквивалентов для реакций взаимодействия солей * со щелочами по полноте осаждения гидроксида:



С помощью фотоколориметра определите оптическую плотность исходного раствора соли. По калибровочной кривой определите его нормальную концентрацию. Полученные данные запишите в журнал.

Отберите пипеткой 10 мл раствора соли и перенесите его в коническую колбу.

По закону эквивалентов рассчитайте объем 0,1 н. раствора NaOH, необходимый для полного осаждения гидроксида из 10 мл раствора соли.

В бюретку налейте 0,1 н. раствора NaOH, приведите бюретку в рабочее положение. В колбу с раствором соли прилейте рассчитанный объем раствора NaOH. Перемешайте образовавшуюся смесь.

Приготовьте складчатый фильтр, вложите его в воронку и отфильтруйте раствор от осадка в другую колбу. К фильтрату из

* Раствор соли должен быть окрашен.

бюретки добавьте еще несколько капель раствора NaOH. Образуется ли осадок?

Составьте уравнение химической реакции. Сколько молей эквивалентов соли и щелочи вступило в реакцию?

О П Ы Т 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В КРИСТАЛЛОГИДРАТЕ КАРБОНАТА НАТРИЯ

Опыт основан на результатах титрования раствора кристаллогидрата соляной кислотой.

Получите у преподавателя задание. На теххимических весах взвесьте заданное количество кристаллогидрата карбоната натрия. В мерной колбе приготовьте раствор кристаллогидрата.

Отберите пипеткой 10 мл приготовленного раствора в чистую коническую колбу и прибавьте 1—2 капли индикатора метилового оранжевого.

Оттитруйте отобранный раствор соли раствором HCl. Для этого из бюретки по каплям приливайте раствор кислоты в коническую колбу до изменения окраски раствора от желтой до оранжевой, сверяя окрашивание с эталоном. Результат титрования запишите.

Титрование повторите и, если результаты отличаются друг от друга не более чем на 0,1 мл, закончите титрование.

По полученным данным рассчитайте:

1. Нормальную концентрацию приготовленного раствора кристаллогидрата карбоната натрия (по закону эквивалентов).
2. Количество молей эквивалентов карбоната натрия в приготовленном растворе (в объеме колбы).
3. Массу (г) безводного карбоната натрия в приготовленном растворе (молярная масса эквивалентов $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 53 \text{ г/моль}$).
4. Массу воды, содержащейся в навеске кристаллогидрата.
5. Число молей безводной соли.
6. Число молей воды.
7. На основании расчетов выведите молекулярную формулу кристаллогидрата карбоната натрия.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

РАБОТА 4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ И ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ

(Учебники: 1990, §1.1—I.4; 1998, § 1.1—1.5)

Ц е л ь р а б о т ы - привить навыки составления формул, выражающих электронную конфигурацию атомов и одноатомных ионов металлических и неметаллических элементов.

Согласно квантово-механическим представлениям состояние каждого электрона в атоме химического элемента определяется значениями четырех квантовых чисел: n , l , m_l и m_s .

Главное квантовое число n принимает значения ряда целых чисел и характеризует уровень энергии электрона в атоме. Если $n = 1$, уровень энергии электрона минимальный.

Орбитальное квантовое число l принимает значения целых чисел в пределах от 0 до $(n - 1)$ и характеризует подуровень энергии электрона на данном энергетическом уровне. Если $l = 0$, подуровень энергии электрона минимальный. Для обозначения энергетических подуровней используют строчные буквы латинского алфавита:

l	0	1	2	3	4	5
Обозначение	s	p	d	f	g	h

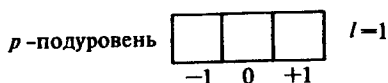
Используя цифровые значения n и буквенные обозначения l , можно составить формулу, отражающую электронную конфигурацию атома химического элемента.

Например, в атоме водорода один электрон. Если атом водорода находится в основном (невозбужденном) состоянии, главное квантовое число n , характеризующее уровень энергии электрона в атоме, равно 1, а орбитальное квантовое число l , характеризующее под-

уровень энергии электрона, равно 0 (s -подуровень). Таким образом, электронная формула невозбужденного атома водорода имеет вид: $1s^1$.

Максимальное число электронов в атоме, имеющих одинаковый уровень энергии, определяется как $2n^2$. Максимальное число электронов, имеющих одинаковый подуровень энергии на данном энергетическом уровне, определяется как $2(2l + 1)$.

Каждый энергетический подуровень условно делится на квантовые ячейки, количество которых связано с магнитным квантовым числом m_l , принимающим значения от $-l$ до $+l$, включая нуль. Например, на энергетическом подуровне p электроны могут быть в трех состояниях (в трех квантовых ячейках), так как при $l = 1$ m_l имеет три значения: $-1, 0, +1$



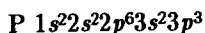
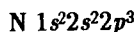
Квантовая ячейка — графическое изображение атомной орбитали, т.е. состояния электрона в атоме, характеризующегося определенными значениями трех квантовых чисел: n , l и m_l .

В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов, отличающихся друг от друга значением спинового квантового числа ($m_s = -1/2$ и $m_s = +1/2$).

Электроны в квантовых ячейках принято обозначать стрелками: $\uparrow$ или $\downarrow$.

Общее число электронов в атоме определяется порядковым номером химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева. Например, в атоме азота семь электронов, а в атоме кислорода восемь. Восьмой электрон в атоме кислорода, отличающий электронную оболочку атома кислорода от электронной оболочки атома азота, называют формирующим электроном атома кислорода.

Элементы со сходной электронной конфигурацией атомов называют электронными аналогами. Так, например, электронными аналогами являются азот и фосфор:



Электронные аналоги располагаются в периодической системе Д.И. Менделеева в одной подгруппе.

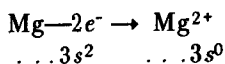
Контрольные вопросы

1. Укажите значение главного квантового числа n , характеризующее уровень энергии электронов в атоме гелия*.
2. Укажите значения главного, орбитального и магнитного квантовых чисел, характеризующих атомную орбиталь 11-го электрона в атоме натрия.
3. Укажите значения спинового квантового числа двух электронов внешнего энергетического уровня в атоме магния.
4. Какие значения магнитного квантового числа m_l характеризуют состояния p -электронов в атоме азота?
5. Атому какого химического элемента отвечает электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$?
6. Электронная формула атома элемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Что это за элемент?
7. Какому химическому элементу отвечает электронная формула атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$?
8. Атому какого химического элемента отвечает электронная структура, выраженная сокращенной формулой ... $3s^2$?
9. Электронную структуру атома выражают сокращенной формулой ... $4d^2 5s^2$. Что это за элемент?
10. Атому какого химического элемента отвечает сокращенная электронная формула ... $4s^2 4p^3$?
11. Напишите электронную формулу (полную и сокращенную): а) атома Са; б) иона Ca^{2+} .
12. Напишите электронную формулу (полную и сокращенную): а) атома Cl; б) иона Cl^- .
13. Сколько электронов на внешнем энергетическом уровне в атоме кремния? Покажите их расположения в квантовых ячейках.
14. Приведите схему распределения внешних электронов по квантовым ячейкам в атоме селена.
15. Найдите в периодической системе Д.И.Менделеева элементы, которые являются электронными аналогами кислорода. Запишите сокращенные электронные формулы атомов этих элементов.
16. На основании электронной структуры атомов Cl и Fe охарактеризуйте их валентные свойства в невозбужденном и возбужденном состояниях.

* При ответе на этот и все остальные вопросы имейте в виду основное (невозбужденное) состояние атомов.

О П Ы Т 1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ И ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

При окислении атомов металлов число электронов в электронной оболочке уменьшается и образуются ионы с положительным зарядом. Например:



В три пробирки (на $\frac{1}{3}$ объема) налейте раствор нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В первую пробирку опустите железо, во вторую — цинк, в третью — магний. Через несколько минут осмотрите поверхность металлов, опущенных в раствор соли свинца.

Составьте уравнения реакций, которые прошли между железом, магнием и цинком с нитратом свинца. Опишите свои наблюдения. Заполните таблицу по образцу:

До реакции		После реакции	
Химический знак атома или иона металла	Электронная формула атома или иона	Химический знак атома или иона металла	Электронная формула атома или иона
Fe Mg Zn Pb ²⁺	...3d ⁶ 4s ²		

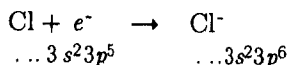
Приведите схему распределения в квантовых ячейках электронов, отвечающих сокращенным электронным формулам атомов: а) магния; б) железа; в) цинка; г) свинца.

Какими значениями квантовых чисел (n , l и m_l) характеризуется атомная орбиталь формирующего электрона в атомах: а) магния; б) железа; в) цинка; г) свинца?

Найдите в периодической системе электронные аналоги свинца и запишите сокращенные формулы, выражающие электронную структуру атомов этих элементов.

О П Ы Т 2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ И ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ НЕМЕТАЛЛОВ

При восстановлении атомов неметаллов число электронов в электронной оболочке возрастает и образуются ионы с отрицательным зарядом. Например:



Опыт проводите под тягой! В две пробирки (на $\frac{1}{3}$ объема) налейте растворы сульфида и иодида натрия. Опустите в пробирку (сначала в первую, а потом во вторую) газоотводную трубку от аппарата Киппа и пропустите медленный ток хлора через раствор соли.

Составьте уравнения реакций и опишите свои наблюдения. Заполните таблицу по образцу:

До реакции		После реакции	
Химический знак атома или иона неметалла	Электронная формула атома или иона	Химический знак атома или иона неметалла	Электронная формула атома или иона
S ²⁻ I ⁻ Cl	...3s ² 3p ⁶		

Приведите схему распределения в квантовых ячейках электронов, отвечающих сокращенным электронным формулам атомов: а) серы; б) хлора; в) иода.

Какими значениями квантовых чисел (n , l и m_l) характеризуется атомная орбиталь формирующего электрона в атомах: а) серы; б) хлора; в) иода?

Найдите в периодической системе Д.И. Менделеева элемент, электронная формула которого ... 4s²4p⁴. Какими значениями квантовых чисел (главного и орбитального) характеризуются внешние p -электроны в атоме этого элемента?

На основании электронной структуры атома и возможности его возбуждения охарактеризуйте валентные свойства найденного элемента.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

РАБОТА 5. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Учебники: 1990, § IV.2 — IV.5; 1998, § 5.1, 5.2)

Ц е л ь р а б о т ы - выполнение калориметрических измерений и термодинамических расчетов, связанных с энергетикой химических реакций.

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии: теплота q , подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии U и на совершение системой работы A над внешней средой (первый закон термодинамики):

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

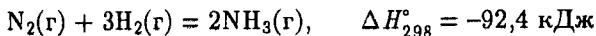
Если химическая реакция протекает в открытом сосуде при постоянной температуре ($p, T = \text{const}$) и единственным видом совершаемой работы является работа расширения ($A = p\Delta V$), то тепловой эффект этой реакции равен изменению энтальпии системы:

$$q_{p,T} = \Delta U + p\Delta V = \Delta H,$$

где $H = U + pV$.

При $\Delta H > 0$ (теплота подводится к системе из окружающей среды) реакцию называют эндотермической, а при $\Delta H < 0$ (теплота выделяется в окружающую среду) — экзотермической.

Если в уравнении химической реакции указан ее тепловой эффект, уравнение называют термохимическим. Например:

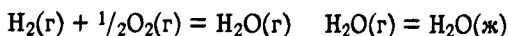
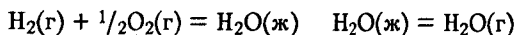


При записи термохимических уравнений реакций указывают:

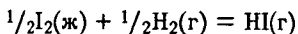
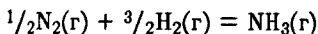
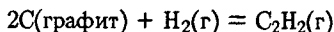
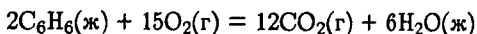
а) агрегатные состояния или аллотропные модификации веществ; б) условия протекания процесса (ΔH_{298}° — стандартный тепловой эффект реакции при 298 К).

Контрольные вопросы

1. Пользуясь приложением IV, напишите термохимические уравнения следующих реакций и процессов:



2. Какие реакции называют экзотермическими? Пользуясь приложением IV, укажите экзотермические процессы:



3. При нейтрализации 0,5 моль КОН соляной кислотой выделилось 27,95 кДж теплоты. Рассчитайте, сколько молей воды образовалось при этом, и теплоту реакции нейтрализации. Запишите термохимическое уравнение реакции. *Ответ:* —55,9 кДж.

4. Теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием при стандартных условиях и 298 К равна — 55,9 кДж/(моль H_2O). Вычислите, сколько теплоты выделится при смешении 100 мл 0,5 М раствора HCl с 100 мл 0,5 М раствора NaOH . *Ответ:* 2,80 кДж.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

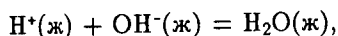
Для измерения тепловых эффектов реакций используют калориметры или калориметрические установки (рис. 18). В наружный сосуд (стакан на 0,8 л) вставляется калориметрический стакан меньшей вместимости (0,5 л). Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрического стакана между сосудами помещают пробковые прокладки. Калориметрический стакан закрывают деревянной крышкой с отверстиями для термометра (цена деления 0,1 К), мешалки и воронки. Мешалку присоединяют к электромотору или приводят в движение вручную.

Теплоту, выделяющуюся или поглощающуюся в калориметре, вычисляют по формуле

$$q = \Sigma c(T_2 - T_1),$$

где T_2 и T_1 — конечная и начальная температуры жидкости в калориметрическом стакане; Σc — теплоемкость системы, равная $c_1 m_1 + c_2 m_2$ (m_1 и m_2 — массы калориметрического стакана и жидкости в стакане; c_1 и c_2 — удельные теплоемкости стекла и жидкости).

Согласно теории электролитической диссоциации нейтрализация сильной кислоты сильным основанием в разбавленном растворе отвечает уравнению $H^+ + OH^- = H_2O$. Стандартная теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием равна при 298 К $-55,9$ кДж на один моль образующейся воды. Термохимическое уравнение реакции нейтрализации имеет вид



$$\Delta H_{298}^0 = -55,9 \text{ кДж/моль}$$

В опыте используют 1 М растворы КОН, NaOH, HCl и HNO₃. Для нейтрализации берут равные объемы (120–180 мл) растворов кислоты и щелочи.

Получите у преподавателя задание и запишите его в лабораторный журнал*.

Взвесьте сухой калориметрический стакан (с точностью до 0,1 г) или узнайте его массу у лаборанта.

Соберите калориметрическую установку (рис. 18) и через воронку 2 налейте в сосуд заданный объем 1 М раствора щелочи; запишите температуру раствора щелочи $T_{щ}$ с точностью до 0,1 К.

Налейте в мерный цилиндр такой же объем 1 М раствора кислоты и измерьте температуру раствора T_k с той же точностью. Начальная температура смеси кислоты и щелочи T_1 — среднее арифметическое от $T_{щ}$ и T_k .

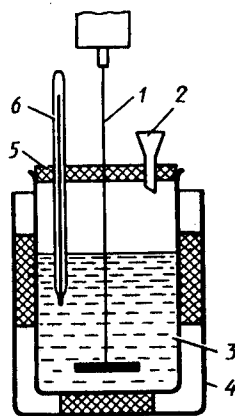


Рис. 18. Калориметрическая установка:

1 - мешалка; 2 - воронка; 3 - калориметрический стакан; 4 - наружный сосуд; 5 - крышка; 6 - термометр

* По указанию преподавателя два студента получают одно задание и работают совместно.

При работающей мешалке 1 через воронку 2 быстро влейте кислоту в калориметрический стакан и отметьте самую высокую температуру T_2 , которую покажет термометр 6 после сливания растворов.

Данные опыта сведите в таблицу:

Масса калориметрического стакана m_1 , кг	Суммарный объем жидкости в стакане V , мл	Температура, К			
		$T_{\text{щ}}$	$T_{\text{к}}$	T_1	T_2

По полученным данным определите:

1. Разницу температур ($T_2 - T_1$).
2. Массу жидкости (m_2) в калориметрическом стакане (при расчете считать плотность жидкости равной единице).
3. Теплоемкость системы [при расчете считать удельную теплоемкость стекла $c_1 = 0,75 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, а удельную теплоемкость раствора $c_2 = 4,18 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$].
4. Количество теплоты (q), выделившейся при реакции.
5. Число молей нейтрализованной кислоты (щелочи) или число молей полученной воды ($n_{\text{H}_2\text{O}}$), учитывая заданную молярную концентрацию и объем раствора.
6. Теплоту нейтрализации ΔH_T° (кДж/моль H_2O).

Сравните полученную теплоту нейтрализации с теоретической и рассчитайте абсолютную и относительную ошибку опыта.

Запишите термохимическое уравнение проведенной реакции нейтрализации.

Объясните убыль энтальпии в процессе нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

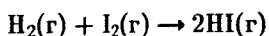
РАБОТА 6. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Учебники: 1990, § V.1—V.3, V—8; 1998, § 7.1—7.3)

Ц е л ь р а б о т ы - изучение скорости химической реакции и ее зависимости от различных факторов: природы реагирующих веществ, концентрации, температуры.

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени. Скорость реакции определяется природой реагирующих веществ и зависит от условий протекания процесса (концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора и др.).

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Например, для реакции

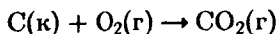


закон действующих масс может быть записан

$$v = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2},$$

где v — скорость химической реакции; k — константа скорости; c_{H_2} и c_{I_2} — концентрации реагирующих веществ.

Реакции в гетерогенной системе [например, $\text{C}(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{г})$] осуществляются на поверхности раздела между фазами. Поэтому скорость гетерогенных реакций при постоянной температуре зависит не только от концентрации веществ, но и от площади поверхности раздела. Так, для реакции



закон действующих масс имеет вид

$$v = k c_{\text{O}_2} S,$$

где k — константа скорости; c_{O_2} — концентрация кислорода; S — площадь поверхности раздела между фазами.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа:

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

где v_{T_2} и v_{T_1} — скорости реакции при T_2 и T_1 ; γ — температурный коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10° .

Одним из методов ускорения химической реакции является катализ, который осуществляется при помощи веществ (катализаторов), увеличивающих скорость реакции, но не расходующихся в результате ее протекания.

Механизм действия катализатора сводится к уменьшению величины энергии активации реакции, т.е. к уменьшению разности между средней энергией активных молекул (активного комплекса) и средней энергией молекул исходных веществ. Скорость химической реакции при этом увеличивается.

Контрольные вопросы

1. Что называют скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит?
2. Как и почему изменяется скорость химической реакции при изменении температуры?
3. Что называют энергией активации?
4. От каких факторов зависит скорость химической реакции в гетерогенных системах?
5. Что называют катализатором? Какое влияние и почему оказывает катализатор на скорость химической реакции?
6. Что называют порядком реакции? Запишите кинетическое уравнение для реакции первого порядка.
7. Изобразите графически зависимость $\lg c$ от τ для реакции первого порядка.

О П Ы Т 1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ (ПОЛУМИКРОМЕТОД)

Подготовьте прибор для собирания газа над водой (см. рис. 12). В стеклянный кристаллизатор налейте воды; коническую пробирку доверху заполните водой. Закрыв отверстие пробирки пальцем,

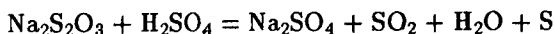
переверните ее вверх дном и опустите в кристаллизатор с водой. Под водой осторожно откройте пробирку. Укрепите в штативе микроколбу и пипеткой налейте в нее на $\frac{3}{4}$ объема 0,1 М раствор уксусной кислоты. Промойте водой 2—3 маленьких кусочка цинка, вытрите их фильтровальной бумагой и опустите в микроколбу с кислотой. Колбу закройте пробкой с отводной трубкой, конец которой опустите в воду, и подведите под пробирку. Запишите время заполнения пробирки газом.

По окончании опыта вылейте уксусную кислоту из микроколбы, промойте цинк и высушите его фильтровальной бумагой. Проведите аналогичный опыт, налив в колбу 0,1 М раствор соляной кислоты. Запишите время заполнения пробирки газом в этом случае.

Напишите уравнения реакций взаимодействия цинка с уксусной и соляной кислотами. Чем объяснить различную скорость выделения водорода в первом и во втором случаях?

О П Ы Т 2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучают на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признаком реакции является помутнение раствора вследствие выделения серы.

Заполните три бюретки: первую — 1 н. раствором H_2SO_4 , вторую — 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, третью — водой. Приведите бюретки в рабочее положение.

Налейте в три пробирки из бюретки по 5 мл H_2SO_4 .

В три конические колбы из бюреток налейте: в первую — 5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 10 мл воды; во вторую — 10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 5 мл воды; в третью — 15 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Заметив время, в первую колбу прилейте из пробирки 5 мл отмеренного раствора серной кислоты и быстро перемешайте полученную смесь. Отметьте время начала помутнения раствора.

Проделайте то же самое с двумя оставшимися колбами. Результаты опыта внесите в таблицу:

Номер колбы	Объем, мл			Общий объем, мл	Относительная концентрация	Температура опыта, °C	Время начала помутнения, с	Относительная скорость реакции	
	H ₂ SO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O					$v_{\text{теор}}$	$v_{\text{практ}}$
1	5	5	10	20	1			1	1
2	5	10	5	20	2			2	
3	5	15	—	20	3			3	

Рассчитайте $v_{\text{практ}}$ для второго и третьего случаев, учитывая, что скорость реакции и время протекания реакции до начала помутнения раствора обратно пропорциональны. Следовательно,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1},$$

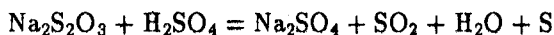
где v_1 — скорость реакции в первом случае ($v_1 = 1$); v_2 — скорость реакции во втором (третьем) случае; τ_1 — время протекания реакции до начала помутнения раствора в первом случае, с; τ_2 — время протекания реакции до начала помутнения раствора во втором (третьем) случае, с.

На миллиметровой бумаге постройте кривую зависимости $v_{\text{теор}}$ от концентрации Na₂S₂O₃ (в относительных единицах). Масштаб: 2 см на единицу изменения концентрации и скорости. На этом же графике отметьте точками значения $v_{\text{практ}}$, полученные при вычислениях.

Напишите уравнения реакции и сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации Na₂S₂O₃ при данных условиях.

О П Ы Т 3. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость скорости реакции от температуры изучают на примере реакции



По правилу Вант-Гоффа (при $\gamma = 1,8$)

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\Delta T/10}$$

получаем, что при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличится в 1,8 раза, на 20° — в 3,24 раза, на 30° — в 5,832 раза и т.д.

Приведите бюретки с растворами H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и водой в рабочее положение. В две пробирки из бюретки прилейте по 5 мл H_2SO_4 .

В две конические колбы из бюреток прилейте по 5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и по 10 мл воды.

Одну колбу и пробирку поместите в термостат с температурой на 10° выше комнатной. Через 5–7 мин, когда растворы нагреются до нужной температуры, смешайте их и определите время помутнения раствора, как в опыте 2.

Другую колбу и пробирку поместите в термостат с температурой на 20° выше комнатной. Через 5–7 мин смешайте растворы и определите время начала помутнения.

Результаты опыта запишите в таблицу (экспериментальные данные для комнатной температуры возьмите из опыта 2, колба 1):

Номер колбы	Объем, мл			Общий объем, мл	Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Время начала помутнения раствора, с	Относительная скорость реакции	
	H_2SO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O				$\nu_{\text{теор}}$	$\nu_{\text{практ}}$
1	5	5	10	20			1	1
2	5	5	10	20			1,8	
3	5	5	10	20			3,24	

Рассчитайте $\nu_{\text{практ}}$ для второго и третьего случаев (методика расчета дана выше).

На миллиметровой бумаге постройте кривую зависимости $\nu_{\text{теор}}$ от температуры. На этом же графике отметьте значения $\nu_{\text{практ}}$.

Рассчитайте значение температурного коэффициента $\gamma_{\text{практ}}$, исходя из опытных данных.

Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

О П Ы Т 4. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ (ПОЛУМИКРОМЕТОД)

а) *Взаимодействие карбоната кальция с соляной кислотой.* Приготовьте два небольших приблизительно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите пестиком на листе бумаги и пересыпьте в коническую пробирку, второй поместите в другую пробирку. В обе пробирки одновременно добавьте по 15–20 капель концентрированной соляной кислоты.

Напишите уравнение реакции. Отметьте наблюдаемые явления и объясните их.

б) *Взаимодействие нитрата свинца с иодидом калия.* Несколько кристаллов иодида калия KI и нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ поместите раздельно в две сухие чистые ступки и тщательно разотрите пестиком. Приготовьте две сухие конические пробирки. В одну из них положите по несколько кристаллов $Pb(NO_3)_2$ и KI , в другую насыпьте приблизительно такое же количество солей, растертых в порошок. Для перемешивания реагирующих веществ обе пробирки несколько раз энергично встряхните, закрыв отверстие пальцем. Поставьте пробирки в штатив и наблюдайте образование иодида свинца.

Отметьте влияние поверхности соприкосновения реагирующих веществ на скорость химической реакции. Запишите уравнение реакции обмена между иодидом калия и нитратом свинца.

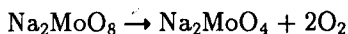
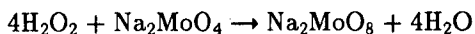
О П Ы Т 5. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

а) *Каталитическое ускорение реакции разложения пероксида водорода.* Налейте в пробирку 10 мл 3%-ного (по массе) раствора пероксида водорода. Опустите в пробирку тлеющую лучину, не касаясь раствора. Объясните, почему лучина не вспыхивает?

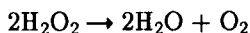
В коническую колбу налейте 10 мл 0,01 М раствора молибдата натрия Na_2MoO_4 и затем, постепенно, из пробирки прилейте 10 мл пероксида водорода.

Наблюдайте изменение окраски раствора и момент начала выделения пузырьков кислорода. Для завершения реакции смесь слегка нагрейте. Убедитесь в наличии кислорода в колбе при помощи тлеющей лучины.

Объясните наблюдения, приняв во внимание следующие реакции между молибдатом натрия и пероксидом водорода:



в конечном счете

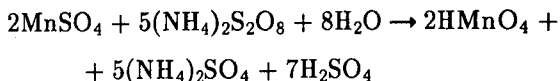


Какую роль играет молибдат натрия?

б) *Каталитическое ускорение реакции окисления.* Окисление соединений марганца(II) до марганца(VII) в растворе легко наблюдать, так как ион Mn^{2+} практически бесцветный, а ион MnO_4^- окрашен в фиолетово-красный цвет.

Внесите в две пробирки по 3—4 капли сульфата MnSO_4 или нитрата $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ марганца (но не MnCl_2 , так как ионы хлора мешают проведению реакции) и подкислите таким же объемом 2 н. раствора азотной кислоты. В одну из пробирок добавьте одну каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 и в обе пробирки по одному микрошпателью пероксодисульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Поместите обе пробирки в водяную баню. В какой пробирке быстрее изменилась окраска? Реакция протекала по уравнению



Азотная кислота в реакции не расходовалась, а добавлялась для создания определенной кислотности среды в начале реакции. В качестве промежуточных быстро протекающих процессов происходило восстановление иона серебра марганцем(II) и обратное окисление серебра пероксодисульфатом аммония. Какой ион является катализатором в данном процессе?

О П Ы Т 6. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ (ПОЛУМИКРОМЕТОД)

а) *Каталитическое действие диоксида свинца на разложение пероксида водорода.*

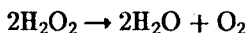
Налейте в пробирку 5—8 капель 30%-ного (по массе) раствора пероксида водорода. С помощью тлеющей лучины убедитесь в отсутствии кислорода. Внесите в раствор на кончике микрошпателя диоксид свинца PbO_2 и наблюдайте выделение газа. Напишите уравнение разложения пероксида водорода. (Диоксид свинца можно заменить диоксидом марганца MnO_2).

б) *Каталитическое действие воды* (о п ы т п р о в о д я т

под тягой!). Смешайте в фарфоровой чашечке два микрошпателя порошка алюминия и один микрошпатель кристаллического иода. Протекает ли реакция между алюминием и иодом? На полученную смесь капните каплю воды. Наблюдайте бурную реакцию образования трииодида алюминия, сопровождающуюся большим выделением теплоты, за счет которой происходит возгонка непрореагировавшего иода, — появляются пары фиолетового цвета.

О П Ы Т 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Для определения порядка и константы скорости реакции предлагается реакция каталитического разложения пероксида водорода. Пероксид водорода в водных растворах самопроизвольно разлагается по уравнению



В присутствии катализатора (ионов меди Cu^{2+}) скорость реакции значительно увеличивается, что дает возможность определять концентрации веществ во времени.

Поскольку один из продуктов реакции разложения H_2O_2 — газ, изучают кинетику этой реакции, измеряя не концентрацию H_2O_2 во времени, а объем выделившегося кислорода. Из уравнения реакции следует, что начальная концентрация $\text{H}_2\text{O}_2(c_0)$ пропорциональна объему кислорода V_∞ , который выделится при полном разложении H_2O_2 , а концентрация H_2O_2 к моменту времени $\tau(c_\tau)$ пропорциональна $V_\infty - V_\tau$, где V_τ — объем кислорода, выделившегося к этому времени.

Разложение пероксида водорода происходит по сложному механизму. В присутствии ионов меди Cu^{2+} эта реакция подчиняется кинетическому уравнению первого порядка

$$\ln c_\tau = -k\tau + \ln c_0,$$

из которого имеем

$$\ln(V_\infty - V_\tau) = -k\tau + \ln V_\infty.$$

Указанная зависимость для реакций первого порядка должна быть линейной. Из графика определяют константу скорости.

Константа скорости может быть найдена также аналитически из уравнения

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\tau}}.$$

Постоянство k при различных τ также свидетельствует о том, что изучаемая реакция протекает как реакция первого порядка.

Объем кислорода, выделяющийся в процессе реакции, определяют газометрическим методом на установке, изображенной на рис. 19.

Реакционный сосуд 1, наполненный раствором катализатора, помещают в термостат 2, который заранее настраивают на нужную температуру.

После термостатирования в сосуд 1 вливают определенный объем пероксида водорода известной концентрации, раствор тщательно перемешивают и сосуд закрывают при открытом на атмосферу кране 5.

С помощью уравнильного сосуда 3 устанавливают жидкость в бюретке на нулевую отметку, переключением крана 5 соединяют сосуд 1 и бюретку 4 и включают секундомер. Каждое следующее измерение объема в момент τ производится при одинаковых уровнях жидкости в бюретке и уравнильном сосуде. В начале реакции, когда скорость процесса велика, измерения проводят через 2 мин, затем интервалы времени могут быть увеличены до 5 мин.

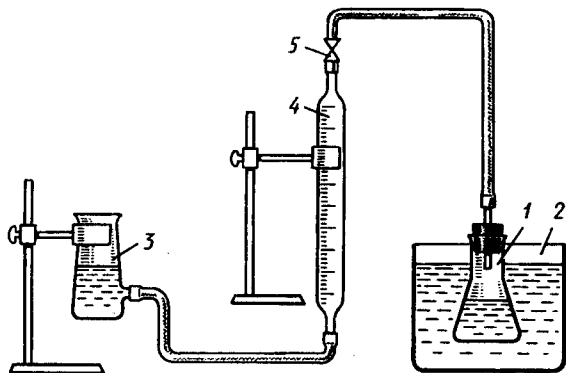


Рис. 19. Схема установки для изучения скорости разложения газометрическим методом:

1 - реакционный сосуд; 2 - термостат; 3 - уравнильный сосуд; 4 - бюретка для измерения объема газа; 5 - трехходовой кран

О прекращении реакции при исследуемой температуре можно судить по практически неизменному уровню в бюретке 4. (Уровни в бюретке и уравнительном сосуде должны быть одинаковы!)

Объем кислорода V_{∞} , который выделяется при полном разложении H_2O_2 , может быть найден из уравнения реакции по закону эквивалентов, поскольку известно количество пероксида водорода в реакционном сосуде.

Результаты опыта запишите в таблицу:

Номер измерения	Время от начала реакции, с	Уровень жидкости в бюретке, мл	Объем O_2 , мл	$V_{\infty} - V_t$	$\lg(V_{\infty} - V_t)\tau$	k

По полученным данным постройте график в координатах $\lg(V_{\infty} - V_t)\tau$. Из графика определите константу скорости и сравните ее с рассчитанной по уравнению.

РАБОТА 7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

(Учебники: 1990, § IV.5; 1998, § 5.5)

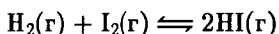
Ц е л ь р а б о т ы - изучение влияния различных факторов на химическое равновесие и расчет константы равновесия.

Понятие «химическое равновесие» применимо только к обратимым реакциям. Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции $\vec{v}$ равна скорости обратной реакции $\overleftarrow{v}$. Равенство $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ является кинетическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянством величины энергии Гиббса системы G_T . Равенство $\Delta G_T = 0$ является термодинамическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянным для данных условий соотношением равновесных концентраций всех веществ, участвующих во взаимодействии.

Величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется константой равновесия. Для обратимой реакции



константа равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}}.$$

Константа равновесия зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от исходной концентрации веществ в системе.

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса данной реакции (ΔG_T°) следующим соотношением:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_c^*,$$

где R — универсальная газовая постоянная [8,31 Дж/(моль·К)]; T — абсолютная температура, К; K_c — константа равновесия.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока постоянны параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Через некоторое время в системе вновь наступает равновесие, характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех веществ.

Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше. Например, если при изменении внешних условий равновесие нарушается так,

* Правильно писать $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$, однако в конденсированных системах $K_p \approx K_c$.

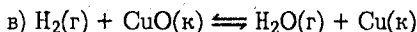
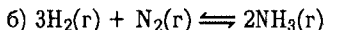
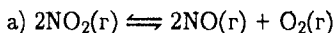
что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($\vec{v} > \vec{v}$), то равновесие смещается вправо.

В общем случае направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Контрольные вопросы и задачи

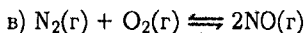
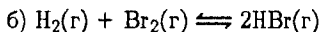
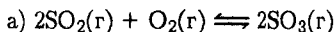
1. Какое состояние обратимой реакции называют химическим равновесием?

2. Напишите уравнение константы равновесия для каждого из следующих обратимых процессов:

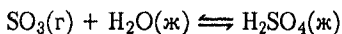


Как сместится равновесие в каждом из указанных случаев при увеличении давления?

3. В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры в следующих обратимых реакциях (тепловой эффект реакции рассчитайте по данным приложения IV):

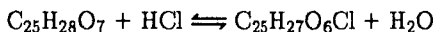


4. Вычислите константу равновесия реакции, используя данные приложения IV:



Ответ: $3,14 \cdot 10^{14}$.

5. Рассчитайте константу равновесия реакции

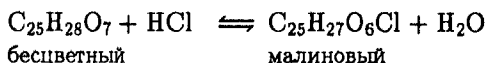


если для ее проведения смешали 12 мл 10^{-2}М раствора $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_7$ и 15 мл 10^{-2}М раствора HCl . Полученную смесь разбавили водой до 50 мл. Равновесная концентрация $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}$ оказалась равной $2,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Ответ: $3,14 \cdot 10^5$.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

В данном опыте определяют константу равновесия гомогенной реакции между гексаметокситрифенилкарбинолом $C_{25}H_{28}O_7$ и соляной кислотой с образованием сложного эфира и воды:



Константа равновесия этой реакции равна

$$K = \frac{c_3 c_4}{c_1 c_2},$$

где c_1 — равновесная концентрация $C_{25}H_{28}O_7$; c_2 — равновесная концентрация HCl ; c_3 — равновесная концентрация $C_{25}H_{27}O_6Cl$; c_4 — равновесная концентрация H_2O .

Следовательно, для расчета константы равновесия необходимо определить равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции.

Интенсивность окраски получающегося эфира будет зависеть от концентрации этого вещества, что дает возможность применить для изучения равновесия колориметрический метод с использованием фотоэлектроколориметра.

Для определения равновесной концентрации $C_{25}H_{27}O_6Cl$ измеряют оптическую плотность полученного раствора и по калибровочной кривой находят концентрацию этого вещества. Равновесные концентрации $C_{25}H_{28}O_7$ и HCl рассчитывают по разности между исходными концентрациями этих веществ и равновесной концентрацией $C_{25}H_{27}O_6Cl$. Равновесную концентрацию воды можно принять равной концентрации чистой воды, а именно 55,56 моль/л. Это допустимо, поскольку применяемые в работе растворы достаточно разбавлены.

По указанию преподавателя в мерную колбу вместимостью 50 мл отмерьте из бюреток заданные объемы $10^{-3}M$ раствора $C_{25}H_{28}O_7$ и $10^{-2}M$ раствора HCl . Долейте колбу до метки водой и тщательно перемешайте раствор.

Налейте в фотоколориметрическую кювету на $\frac{3}{4}$ ее высоты приготовленный раствор, протрите торцевые стенки кюветы фильтровальной бумагой и определите оптическую плотность раствора.

По калибровочной кривой найдите равновесную концентрацию $C_{25}H_{27}O_6Cl$.

Результаты измерений сведите в таблицу:

Объем раствора, мл		Оптическая плотность приготовленного раствора	Равновесная концентрация $C_{25}H_{27}OCl$, моль/л
$C_{25}H_{28}O_7$	HCl		

По полученным результатам рассчитайте:

1. Исходные молярные концентрации $C_{25}H_{28}O_7$ и HCl в анализируемом растворе.
2. Равновесные молярные концентрации $C_{25}H_{28}O_7$ и HCl.
3. Константу равновесия K_c .
4. Стандартную энергию Гиббса реакции ΔG^0 .

О П Ы Т 2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ (ПОЛУМИКРОМЕТОД)

В данном опыте изучают обратимую реакцию взаимодействия трихлорида железа с тиоцианатом аммония. Тритиоцианат железа $Fe(NCS)_3$ придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски можно судить об изменении концентрации $Fe(NCS)_3$, т.е. о смещении равновесия в ту или иную сторону.

В четыре микропробирки внесите по 5—10 капель разбавленных растворов трихлорида железа $FeCl_3$ и тиоцианата аммония NH_4NCS . Легким встряхиванием пробирок размешайте растворы. Поставьте все пробирки в штатив.

В одну из пробирок микрошпательом добавьте несколько кристаллов трихлорида железа, в другую — тиоцианата аммония, в третью — хлорида аммония, четвертую пробирку оставьте для сравнения.

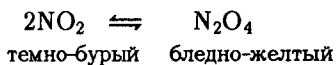
Растворы размешайте энергичным встряхиванием или стеклянной палочкой.

При оформлении отчета отметьте изменение интенсивности окраски в каждом случае; запишите уравнение реакции между $FeCl_3$ и NH_4NCS и выражение константы равновесия данной реакции.

В каком направлении смещается равновесие и как изменяется концентрация каждого компонента в случае добавления: а) трихлорида железа; б) тиоцианата аммония; в) хлорида аммония?

О П Ы Т 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В данном опыте изучают реакцию димеризации диоксида азота



(NO_2 — очень опасное вещество. **Опыт проводить в вытяжном шкафу!**). По изменению окраски газовой смеси можно судить о концентрации ее компонентов, т.е. о смещении равновесия в сторону прямой или обратной реакции.

У-образную трубку с двумя хорошо подобранными резиновыми пробками наполните диоксидом азота, который получите разложением нитрата свинца. Реакция протекает по уравнению



Оба конца U-образной трубки плотно закройте резиновыми пробками и, перевернув ее концами вниз, поместите одно колено трубки в стакан с горячей водой, другой — в стакан с ледяной водой (холодную и горячую воду приготовьте заранее).

Наблюдайте изменение окраски в том и другом колене U-образной трубки. Выньте трубку из стаканов, и то колено, которое было в холодной воде, опустите в горячую воду, а колено из горячей воды — в холодную. Наблюдайте вновь изменение окраски в каждом колене.

В каком направлении происходит смещение равновесия данной реакции при нагревании и охлаждении? Объясните смещение равновесия.

Р А Б О Т А 8. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

(Учебники: 1990, § V.7; 1998, § 6.3)

Ц е л ь р а б о т ы - изучение зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбата.

Процесс поглощения одного вещества поверхностью другого называют адсорбцией. Вещество, частицы которого поглощаются

(газ, жидкость, растворенный компонент), называют адсорбатом, а поглотитель — адсорбентом.

Взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента могут иметь различный характер. В зависимости от природы этого взаимодействия различают адсорбцию физическую и химическую (хемосорбцию).

При физической адсорбции частицы адсорбата и адсорбента связываются относительно непрочными межмолекулярными силами взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). Примером физической адсорбции является адсорбция газов или растворенных веществ активированным углем.

При хемосорбции частицы адсорбата и адсорбента связаны более прочными силами сцепления за счет возникающего химического взаимодействия, приводящего к образованию нового вещества. Примером хемосорбции может служить адсорбция кислорода металлами.

Процесс отрыва частиц адсорбата от поверхности адсорбента, т.е. явление, обратное адсорбции, называют десорбцией. Если в системе «адсорбат — адсорбент» при заданных условиях скорость адсорбции равна скорости десорбции, состояние системы называют адсорбционным равновесием.

Количественно адсорбцию выражают в молях адсорбата на единицу площади поверхности адсорбента (моль/м²) или в молях адсорбата на единицу массы адсорбента (моль/г).

Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры и концентрации (или давления) адсорбата. Кривую зависимости величины адсорбции от равновесных концентраций c или давлений p адсорбата при постоянной температуре T называют изотермой адсорбции: $\Gamma = f(c)$ или $\Gamma = f(p)$ при $T = \text{const}$.

Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбента ($T = \text{const}$) выражается уравнением Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где Γ — величина адсорбции; $\Gamma_{\max}$ — максимальная величина адсорбции, обусловленная поверхностью адсорбента; K — константа адсорбционного равновесия; c — равновесная концентрация адсорбента. Выразив уравнение Лэнгмюра в виде

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max}Kc},$$

получают линейную зависимость $1/\Gamma$ от $1/c$.

Из графика, построенного в координатах $1/\Gamma - 1/c$, рассчитывают максимальную величину адсорбции ($\Gamma_{\max}$) и затем по уравнению Лэнгмюра константу адсорбционного равновесия (K).

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют адсорбцией, десорбцией?
2. Покажите графически изменение скорости адсорбции и десорбции с момента начала процесса до установления адсорбционного равновесия.
3. Какова природа сил, вызывающих физическую и химическую адсорбцию?
4. Как можно сместить адсорбционное равновесие?
5. Теплота адсорбции аммиака на порошке железа составляет 71,1 кДж/моль. Рассчитайте, сколько теплоты выделится при поглощении порошком железа 5,6 л аммиака (условия нормальные). *Ответ:* 17,8 кДж.
6. Рассчитайте константу адсорбционного равновесия для физической адсорбции, если при равновесной концентрации адсорбата 10^{-3} моль/см³ адсорбция составила 10^{-11} моль/см³, а $\Gamma_{\max}$ (при $T = \text{const}$) равна 10^{-10} моль/см³. *Ответ:* 111,1.

О П Ы Т 1. АДсорбция МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

В данном опыте адсорбцию (Γ) рассчитывают по формуле

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c_p)}{m} \quad \text{мг/г адсорбента,}$$

где V — объем метилового оранжевого, мл; c_0 — исходная концентрация метилового оранжевого, г/л; c_p — равновесная концентрация метилового оранжевого, г/л; m — масса угля, г.

На теххимических весах взвесьте пять навесок активированного угля (по 0,10 г).

В пять конических колб на 300 мл всыпьте уголь (по одной навеске) и, заметив время, влейте в них 100 мл раствора метилового оранжевого различной концентрации:

Номер колбы	1	2	3	4	5
c , г/л	$\sim 0,0005$	$\sim 0,001$	$\sim 0,0025$	$\sim 0,01$	$\sim 0,015$

Содержимое колб перемешайте, и в дальнейшем перемешивание производите каждые 10 мин. Продолжительность контакта угля с раствором 40 мин.

Пока устанавливается адсорбционное равновесие, определите точную концентрацию каждого исходного раствора. Для этого исходные растворы поочередно налейте в рабочую кювету фотокolorиметра и измерьте их оптическую плотность. Перед определением оптической плотности растворов с концентрацией метилового оранжевого 0,01 и 0,015 г/л необходимо их разбавить первый в 4 раза, второй в 10 раз (это связано с рабочим диапазоном прибора). Для этого 25 мл первого раствора и 10 мл второго раствора пипеткой перенесите в мерные колбы на 100 мл и доведите до метки дистиллированной водой.

Определив оптическую плотность исходных растворов, по калибровочной кривой найдите их концентрацию. Исходные концентрации четвертого и пятого растворов будут соответственно в 4 и 10 раз больше, концентраций, определенных по калибровочной кривой.

Через 40 мин с момента начала адсорбции отфильтруйте растворы в конические колбы и в фильтрах определите равновесную концентрацию метилового оранжевого так же, как была определена исходная концентрация. Уголь на фильтрах сохраните.

По результатам опыта рассчитайте значение адсорбции в каждом случае.

Полученные данные внесите в таблицу:

Номер опыта	с ₀ метилового оранжевого, г/л		с _p метилового оранжевого, г/л	Адсорбция
	прибли- тельная	точная		
1	0,0005			
2	0,0010			
3	0,0025			
4	0,0100			
5	0,0150			

По результатам опыта на миллиметровой бумаге постройте изотерму адсорбции метилового оранжевого активированным углем.

О П Ы Т 2. ДЕСОРБЦИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Значение десорбции (мг/г) рассчитывают по формуле

$$\text{Десорбция} = \frac{V_c}{m},$$

где V — объем исследуемого раствора, мл; c — концентрация метилового оранжевого, г/л; m — масса угля, г.

Для проведения десорбции лучше всего использовать адсорбционный комплекс для средней концентрации метилового оранжевого из опыта 1.

Для этого фильтр с углем перенесите в коническую колбу на 300 мл и залейте его 100 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивайте каждые 5—10 мин.

Через 30—40 мин жидкую фазу отфильтруйте в чистую коническую колбу и определите в ней концентрацию метилового оранжевого фотоэлектроколориметром.

По результатам опыта рассчитайте десорбцию.

О П Ы Т 3. АДСОРБЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

Величину адсорбции (Γ) рассчитывают как разность между числом молей уксусной кислоты в объеме колбы до адсорбции (n_0) и после адсорбции (n):

$$\Gamma = n_0 - n.$$

Концентрацию уксусной кислоты в растворе рассчитывают по закону эквивалентов

$$c_{\text{ЭК(К)}} V_{\text{К}} = c_{\text{ЭК(Щ)}} V_{\text{Щ}},$$

где $c_{\text{ЭК(К)}}$, $c_{\text{ЭК(Щ)}}$ — молярные концентрации эквивалентов растворов кислоты и щелочи, моль/л; $V_{\text{К}}$, $V_{\text{Щ}}$ — объем растворов кислоты и щелочи, мл.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывают по уравнению Лэнгмюра.

На теххимических весах возьмите три навески по 1,0 г активированного угля и внесите их в чистые сухие колбы. Мерным цилиндром влейте в колбы (колбы пронумеруйте) по 50 мл раствора уксусной кислоты различной концентрации: в первую колбу — раствор 1, во вторую — раствор 2, в третью — раствор 3. Для ускорения процесса адсорбции периодически взбалтывайте содержимое колб.

Для определения исходной концентрации раствора уксусной кислоты в коническую колбу отберите пипеткой 10 мл раствора 1, добавьте 1—2 капли фенолфталеина и оттитруйте. Для этого бюрет-

ку заполните 0,1 н. раствором NaOH до нулевого деления и приливайте из нее по каплям раствор щелочи в кислоту до тех пор, пока от одной капли избытка раствора щелочи анализируемый раствор не окрасится в розовый цвет, не исчезающий при перемешивании.

Повторите титрование. Результаты двух титрований не должны отличаться друг от друга более чем на 0,1 мл.

Аналогично проанализируйте исходные растворы 2 и 3. Результаты титрования (V_0) внесите в таблицу.

Через 20—25 мин после начала адсорбции отфильтруйте растворы через бумажный фильтр в конические колбы и определите в фильтрах равновесные концентрации уксусной кислоты так же, как были определены исходные концентрации.

Результаты титрования (V) внесите в таблицу.

По результатам опыта рассчитайте: молярную концентрацию растворов уксусной кислоты до адсорбции (c_0) и после адсорбции (c), моль/л; число молей уксусной кислоты в объеме колбы до адсорбции (n_0) и после адсорбции (n); величину адсорбции (Γ), моль/г; значение $1/c$, моль⁻¹·л; значение $1/\Gamma$, моль⁻¹·г.

Результаты расчетов сведите в таблицу:

Номер опыта	Объем раствора NaOH, моль/л		Концентрация раствора CH ₃ COOH, моль/л		Число молей CH ₃ COOH в 50 мл раствора		Γ	$1/c$	$1/\Gamma$
	V_0	V	c_0	c	n_0	n			
1									
2									
3									

Постройте графики зависимости адсорбции от концентрации CH₃COOH в растворе в координатах: 1) $\Gamma - c$; 2) $1/\Gamma - 1/c$.

Из второго графика определите $1/\Gamma_{\max}$ и рассчитайте максимальное значение адсорбции ($\Gamma_{\max}$).

Рассчитайте константу адсорбционного равновесия (K). Сделайте выводы.

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ
РАСТВОРЫ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

РАБОТА 9. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

(Учебники: 1990, § VI.2; 1998, § 4.3)

Ц е л ь р а б о т ы — приобретение навыков приготовления растворов различной концентрации из сухой соли или более концентрированного раствора.

Приведем несколько примеров расчета по теме "Концентрация растворов" (см. § 6 Введения и вступление к работе 3).

Пример 1. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов, титр и массовую долю (в %) H_2SO_4 в 2 М растворе, плотность которого $1,12 \text{ г/см}^3$.

Р е ш е н и е. а) Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль , молярная масса эквивалентов H_2SO_4 в кислотно-основной реакции равна 49 г/моль , следовательно, отношение $M(\text{H}_2\text{SO}_4)/M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$. Так как 1 М раствор H_2SO_4 содержит два моля эквивалентов кислоты, а 2 М раствор — четыре, раствор будет четырехнормальный (4 н.).

б) Для определения титра 2 М раствора H_2SO_4 находим массу кислоты, приходящуюся на один миллилитр раствора. 2 М раствор содержит 196 г H_2SO_4 в 1000 мл . Следовательно, в 1 мл раствора содержится $196/1000 = 0,196 \text{ г}$ H_2SO_4 или $T = 0,196 \text{ г/мл}$.

в) Для определения массовой доли (в %) H_2SO_4 необходимо найти массу одного литра 2 М раствора H_2SO_4 :

$$m = V\rho = 1000 \cdot 1,12 = 1120 \text{ г.}$$

Зная, что в литре 2 М раствора кислоты содержится 196 г H_2SO_4 , определяем массу кислоты в 100 г раствора:

$$\begin{array}{rcll} 1120 \text{ г раствора содержат } 196 \text{ г кислоты} & & & \\ 100 \text{ » } & \text{»} & \text{»} & x \text{ » } \end{array} \quad x = 17,5 \text{ г.}$$

Следовательно, массовая доля кислоты в растворе составляет 17,5%.

Пример 2. Сколько миллилитров H_2SO_4 с плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ (массовая доля кислоты составляет 96%) потребуется для приготовления 500 мл раствора кислоты с плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$ и массовой долей кислоты 30%?

Решение. Масса 500 мл раствора с плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$ равна

$$m = V\rho = 500 \cdot 1,22 = 610 \text{ г.}$$

Находим массу H_2SO_4 , необходимую для приготовления 610 г раствора с массовой долей кислоты 30%:

$$\begin{array}{rcll} 100 \text{ г раствора содержат } 30 \text{ г кислоты} & & & \\ 610 \text{ » } & \text{»} & \text{»} & x \text{ » } \end{array} \quad x = \frac{30 \cdot 610}{96} = 183 \text{ г.}$$

Определяем массу раствора с массовой долей H_2SO_4 96%, в котором содержится 183 г кислоты:

$$\begin{array}{rcll} 100 \text{ г раствора содержат } 96 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 & & & \\ x \text{ » } & \text{»} & \text{»} & 183 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = \frac{100 \cdot 183}{96} = 190,6 \text{ г.}$$

Зная массу раствора H_2SO_4 с массовой долей кислоты 96%, рассчитаем его объем:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{190,6}{1,84} = 103,6 \text{ см}^3 (\text{мл}).$$

Пример 3. Рассчитайте молярную концентрацию и молярную долю кислоты в растворе H_2SO_4 с плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$ и массовой долей 30%.

Решение. а) Находим массу одного литра раствора H_2SO_4 с плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$:

$$m = V\rho = 1000 \cdot 1,22 = 1220 \text{ г.}$$

Масса кислоты в этом растворе составляет:

$$\begin{array}{rcll} 100 \text{ г раствора содержат } 30 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 & & & \\ 1220 \text{ » } & \text{»} & \text{»} & x \text{ » } \end{array} \quad x = \frac{1220 \cdot 30}{100} = 366 \text{ г/л.}$$

Число молей кислоты в 1 л этого раствора

$$366/98 = 3,73 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, молярная концентрация раствора равна 3,73 моль/л.

6) Молярная доля (N или x) кислоты в растворе равна:

$$N = \frac{n}{n + n_p},$$

где n и n_p — число молей кислоты и растворителя.

В 100 г раствора содержится 30 г кислоты и 70 г воды. Находим число молей кислоты ($M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль):

$$n = 30/98 = 0,31 \text{ моль};$$

число молей воды ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль):

$$n_p = 70/18 = 3,89 \text{ моль}.$$

Следовательно,

$$N = \frac{0,31}{0,31 + 3,89} = 0,074.$$

Пример 4. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды потребуется для приготовления 40 г раствора соли, в котором массовая доля Na_2SO_4 составляет 10%?

Решение. Находим массу безводной соли, необходимую для приготовления 40 г раствора, с массовой долей Na_2SO_4 10%:

$$\begin{array}{lcl} 100 \text{ г раствора} & \text{содержат} & 10 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ 40 \gg \gg & & x \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = \frac{40 \cdot 10}{100} = 4 \text{ г}.$$

Вычисляем массу кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в котором содержится 4 г безводной соли (молярная масса Na_2SO_4 — 142 г/моль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 322 г/моль):

$$\begin{array}{lcl} 322 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & \text{содержат} & 142 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \\ x \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & & 4 \gg \text{Na}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = \frac{322 \cdot 4}{142} = 9,07 \text{ г}.$$

Масса воды, необходимая для приготовления 40 г раствора с массовой долей Na_2SO_4 10%, равна: $40 - 9,07 = 30,93$ г.

Контрольные вопросы и задачи

1. В одном литре раствора содержится 10,6 г карбоната натрия Na_2CO_3 . Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов раствора и титр. *Ответ:* 0,1 М; 0,2 н.; $10,6 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

2. Для приготовления раствора взяли 5,6 г гидроксида калия KOH и 500 г воды. Вычислите моляльность приготовленного раствора и молярную долю растворенного вещества. *Ответ:* $b = 0,2$ моль/кг; 0,36%.

3. Сколько граммов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ необходимо для приготовления 300 г раствора, в котором массовая доля тиосульфата натрия равна 5%? *Ответ:* 15 г.

4. Сколько граммов гидроксида натрия NaOH нужно взять, чтобы приготовить 5 л 0,1 М раствора NaOH? *Ответ:* 20 г.

5. Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды потребуется для приготовления 200 мл раствора сульфата меди, в котором массовая доля CuSO_4 составляет 5%? Плотность раствора 1,022 г/см³. *Ответ:* 16 г; 188,4 г.

6. Сколько миллилитров 2 М раствора NaCl необходимо для приготовления 500 мл раствора с плотностью 1,02 г/см³, в котором массовая доля NaCl равна 2%? Вычислите массовую концентрацию приготовленного раствора. *Ответ:* 88 мл; 20,41 г/л.

О П Ы Т 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА С ЗАДАННОЙ МАССОВОЙ ДОЛЕЙ СОЛИ (%)

Получите у преподавателя задание и рассчитайте, сколько потребуется соли и воды для приготовления раствора заданной концентрации.

Взвесьте на лабораторных технохимических весах нужное количество соли и высыпьте ее в коническую колбу на 300 мл. Отмерьте цилиндром необходимое количество воды и вливайте в колбу с солью (воду необходимо приливать постепенно, все время перемешивая раствор).

Приготовленный раствор из колбы перелейте в цилиндр и измерьте ареометром его плотность. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и титр приготовленного раствора.

Результаты опыта сведите в таблицу:

Масса		Плотность раствора	Концентрация приготовленного раствора		T
соли	воды		молярная	молярная концентрация эквивалентов	

О П Ы Т 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА БУРЫ ЗАДАННОЙ МОЛЯРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭКВИВАЛЕНТОВ

Получите у преподавателя задание и рассчитайте, сколько соли потребуется для приготовления раствора заданной концентрации *.

Взвесьте необходимое количество соли на теххимических весах. Растворите ее в мерной колбе в небольшом количестве воды, затем долейте колбу водой до метки. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор.

Определите молярную концентрацию эквивалентов приготовленного раствора и сравните с полученным заданием. Для этого отберите из колбы пипеткой 10 мл раствора буры, добавьте 2 капли индикатора метилового оранжевого и титруйте 0,1 н. раствором HCl до изменения окраски от желтой до оранжевой (сравнивая окрашивание с эталоном). Результат титрования запишите.

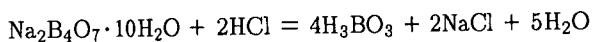
Повторите титрование. Результаты титрования не должны отличаться друг от друга более чем на 0,1 мл.

Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов приготовленного раствора по закону эквивалентов. Вычислите молярную концентрацию и титр приготовленного раствора.

Результаты опыта сведите в таблицу:

Молярная масса экви- валентов бу- ры M_3	Масса соли для пригото- вления рас- твора m	$V_{\text{HCl}}, 0,1 \text{ н.}$			Концентрация пригото- ленного раствора		T
		1	2	среднее			
					молярная кон- центрация эк- вивалентов	моляр- ная	

* Молярную массу эквивалентов буры рассчитайте, исходя из молярной массы кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и реакции



О П Ы Т 3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА СОЛИ С ЗАДАННОЙ МАССОВОЙ ДОЛЕЙ (%) ИЗ БОЛЕЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА

Получите у преподавателя задание, плотность заданного раствора найдите в приложении VI. Налейте в цилиндр, имеющийся в лаборатории, концентрированный раствор соли и ареометром определите его плотность. По измеренной плотности найдите массовую долю (%) соли в растворе (см. приложение VI).

Рассчитайте объем концентрированного раствора соли (V), необходимый для приготовления раствора заданной концентрации. Расчет проверьте у преподавателя.

Отмерьте маленьким цилиндром рассчитанный объем концентрированного раствора, перенесите его в большой цилиндр и долейте водой до нужного объема. Приготовленный раствор тщательно перемешайте (переливая из цилиндра в цилиндр) и измерьте ареометром его плотность ρ .

По указанию преподавателя рассчитайте: молярную концентрацию или молярную концентрацию эквивалентов, моляльность или молярную долю, титр приготовленного раствора.

Результаты опыта сведите в таблицу:

Плотность раствора		Массовая доля (%) раствора		V, мл	ρ , г/мл	Концентрация раствора		T
исходного	заданного	исходного	заданного			молярная концентрация эквивалентов	моляльность (молярная доля)	

Р А Б О Т А 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ И ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ

(Учебники: 1990, § VI.3; 1998, § 8.1, 8.3)

Ц е л ь р а б о т ы — измерение тепловых эффектов процессов, протекающих при растворении солей в воде.

Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса: 1) разрушение межмолекулярных и химических связей в

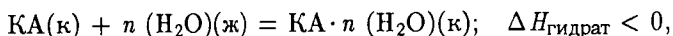
растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах, требующее затраты энергии ($\Delta H_1 > 0$); 2) химическое взаимодействие растворяющегося вещества с растворителем, связанное с образованием новых соединений — гидратов или сольватов и сопровождающееся выделением энергии ($\Delta H_2 < 0$); 3) самопроизвольное перемешивание раствора вследствие диффузии ($\Delta H_3 \approx 0$).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$) может быть положительным (эндотермическое растворение) и отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы или жидкости, энергия ΔH_1 , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика, и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Если же в воде растворяется кристаллическое вещество, то на его дробление затрачивается значительная энергия, и поэтому часто происходит поглощение теплоты ($\Delta H > 0$).

К числу кристаллических веществ относятся соли. Многие соли склонны к образованию кристаллогидратов, например:

Безводная соль	Кристаллогидрат
CuSO_4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
BaCl_2	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Образование кристаллогидрата из безводной соли всегда сопровождается выделением энергии, это экзотермический процесс. В общем виде термохимическое уравнение процесса можно записать так:



где КА(к) — кристаллическая безводная соль; n — число молей H_2O в одном моле кристаллогидрата; $\Delta H_{\text{гидрат}}$ — теплота гидратации, кДж/моль.

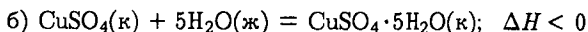
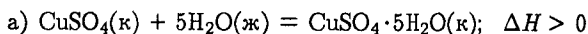
Растворение в воде безводных солей протекает обычно с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), в то время как растворение в воде кристаллогидратов чаще сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$).

Контрольные вопросы

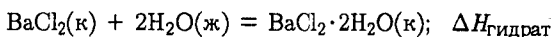
1. Может ли процесс растворения вещества в воде сопровождаться ростом энтальпии системы?

2. Может ли условие $\Delta H < 0$ характеризовать растворение веществ в воде?

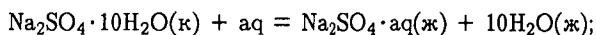
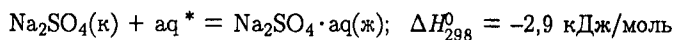
3. В каком уравнении правильно указан знак теплового эффекта реакции? Ответ поясните.



4. Предложите ход эксперимента, по результатам которого можно было бы вычислить теплоту гидратации хлорида бария



5. Пользуясь двумя термохимическими уравнениями процессов



$$\Delta H_{298}^0 = 78,8 \text{ кДж/моль}$$

рассчитайте теплоту гидратации сульфата натрия ΔH_{298}^0 . Ответ: -81,6 кДж/моль.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ СУЛЬФАТА МЕДИ(II)

Теплоту растворения рассчитывают по формуле

$$\Delta H_{\text{раств}} (\text{кДж/моль}) = qM/t,$$

где q — теплота, выделившаяся (поглотившаяся) в калориметре, кДж; M — масса одного моля вещества, г/моль; t — масса навески соли, г.

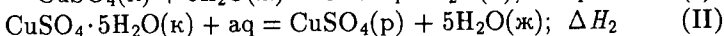
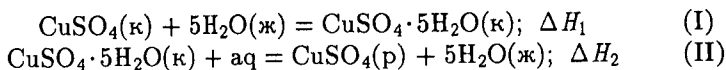
Теплота q определяется на основании экспериментальных данных из соотношения

$$q = (m_{\text{ст}}c_{\text{ст}} + m_{\text{р-ра}}c_{\text{р-ра}})\Delta T,$$

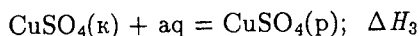
где $m_{\text{ст}}$ — масса стакана, г; $m_{\text{р-ра}}$ — масса раствора, равная сумме масс воды и соли в стакане, г; $c_{\text{ст}}$ — удельная теплоемкость стекла 0,753 Дж/(г·К); $c_{\text{р-ра}}$ — удельная теплоемкость раствора (воды) 4,184 Дж/(г·К).

* аq — от лат. aqua — вода.

Процесс растворения в воде сульфата меди(II) можно разбить на две стадии:



Первая стадия — процесс гидратации, т.е. получение кристаллогидрата сульфата меди(II), вторая стадия — растворение кристаллогидрата в воде. Суммарный тепловой эффект процесса $\Delta H_1 + \Delta H_2$ равен теплоте растворения безводной соли ΔH_3 (закон Гесса):



Измерив при помощи калориметра тепловые эффекты процессов растворения ΔH_2 и ΔH_3 , вычисляют теплоту гидратации ΔH_1 :

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2.$$

Взвесьте калориметрический стакан (или узнайте его массу у лаборанта). Соберите калориметрическую установку (см. рис. 18). Через воронку 2 налейте в стакан 3 дистиллированную воду (300 мл) и запишите показание термометра 6 с точностью до 0,1 К (T_1).

Взвесьте 7,00 — 8,00 г безводного сульфата меди с точностью до 0,01 г. Быстро и аккуратно внесите навеску в калориметрический стакан 3 через воронку 2. При постоянном перемешивании раствора мешалкой 1 следите за показаниями термометра 6 и отметьте самую высокую температуру раствора (T_2).

Данные опыта запишите в таблицу:

$T_1, \text{К}$	$T_2, \text{К}$	$\Delta T, \text{К}$	$m_{\text{ст}}, \text{г}$	$m_{\text{CuSO}_4(\text{к})}, \text{г}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}^*, \text{г}$	$m_{\text{р-ра}}, \text{г}$

* Плотность воды считайте равной 1 г/см³.

По данным опыта рассчитайте: теплоемкость системы ($m_{\text{ст}}c_{\text{ст}} + m_{\text{р-ра}}c_{\text{р-ра}}$), Дж/К; теплоту, выделившуюся в калориметре q , Дж; теплоту растворения безводного сульфата меди ΔH_3 , кДж/моль.

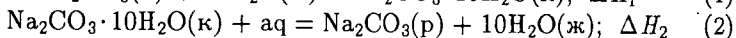
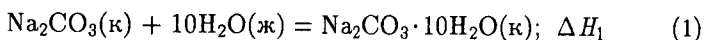
Опыт повторите с навеской кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (масса навески 9,00—10,00 г). Результаты опыта запишите по предложенной выше форме. При выполнении работы обратите внимание на понижение температуры при внесении кристаллогидрата и отметьте самую низкую температуру раствора (T_2).

По найденным теплотам растворения безводного сульфата меди CuSO_4 (ΔH_3) и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ рассчитайте теплоту гидратации (H_1) сульфата меди(II).

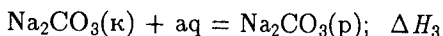
Вычислив теплоту гидратации сульфата меди(II) и зная формулу кристаллогидрата, составьте термохимическое уравнение реакции гидратации $\text{CuSO}_4(\kappa)$.

О П Ы Т 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ КАРБОНАТА НАТРИЯ

Процесс растворения в воде карбоната натрия можно разбить на две стадии:



Первая стадия процесса — гидратация соли (получение кристаллогидрата), вторая — растворение кристаллогидрата. Согласно закону Гесса суммарный тепловой эффект ($\Delta H_1 + \Delta H_2$) равен теплоте растворения безводного карбоната натрия (ΔH_3):



Экспериментально определив ΔH_2 и ΔH_3 , можно вычислить теплоту гидратации карбоната натрия ΔH_1 .

Соберите калориметрическую установку (см. рис. 18), предварительно взвесив калориметрический стакан 3. Через воронку 2 налейте в стакан дистиллированную воду (300 мл). Измерьте температуру воды с точностью до 0,1 К термометром 6 (T_1).

Взвесив 6,00—7,00 г безводного карбоната натрия Na_2CO_3 (точность взвешивания 0,01 г), аккуратно (но быстро) внесите навеску в стакан 3 через воронку 2. Постоянно перемешивая раствор мешалкой 1, следите за показаниями термометра 6. Отметьте самую высокую температуру раствора с точностью до 0,1 К (T_2).

Данные опыта сведите в таблицу:

$T_1, \text{ К}$	$T_2, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$	$m_{\text{ст}}, \text{ г}$	$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к})}, \text{ г}$	$m_{\text{H}_2\text{O}}^*, \text{ г}$	$m_{\text{р-ра}}, \text{ г}$

* Считайте $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/мл}$.

По данным опыта рассчитайте: теплоемкость системы ($m_{\text{ст}}c_{\text{ст}} + m_{\text{р-ра}}c_{\text{р-ра}}$), Дж/К; теплоту, выделившуюся в калориметре q , Дж; теплоту растворения безводного карбоната натрия ΔH_3 , кДж/моль.

Опыт повторите с навеской кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (масса соли 14,00–15,00 г). Результаты опыта запишите по предложенной выше форме. При выполнении опыта обратите внимание на понижение температуры при внесении кристаллогидрата и отметьте самую низкую температуру раствора (T_2).

По найденным теплотам растворения безводного карбоната натрия Na_2CO_3 (ΔH_3) и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ΔH_2) рассчитайте теплоту гидратации карбоната натрия ΔH_1 .

Вычислив теплоту гидратации карбоната натрия и зная формулу кристаллогидрата, составьте термохимическое уравнение реакции гидратации $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к})$.

РАБОТА 11. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

(Учебники: 1990, § VI.7; 1998, § 8.7)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с методами получения коллоидных растворов и их свойствами.

Коллоидными называют растворы, в которых линейные размеры частиц дисперсной фазы лежат в пределах от 1 до 100 нм.

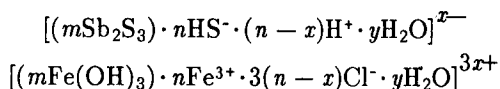
Коллоидная дисперсность вещества является промежуточной между грубой дисперсностью, характерной для взвесей, и молекулярной, характерной для истинных растворов. Поэтому коллоидные растворы получают либо из истинных растворов путем укрупнения частиц молекулярной дисперсности до определенного предела (максимум до 100 нм), либо из взвесей путем дробления грубодис-

персных частиц также до определенного предела (минимум до 1 нм). В этой связи различают конденсационные методы (укрупнение частиц) и методы диспергирования (дробление частиц).

Коллоидные растворы (или золи) относятся к числу гетерогенных дисперсных систем, характеризующихся высокой степенью раздробленности дисперсной фазы.

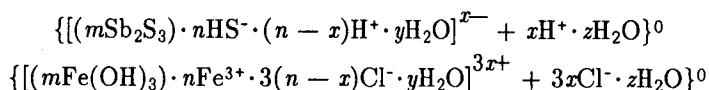
Дисперсная фаза в коллоидном растворе (или золе) представлена коллоидными частицами, в состав которых входят ядро, зарядообразующие ионы и противоионы. Зарядообразующие зоны могут быть положительно или отрицательно заряженными. Поэтому и коллоидные частицы имеют либо положительный, либо отрицательный заряд. Заряженная коллоидная частица притягивает к себе молекулы H_2O из дисперсионной среды; так создается гидратная оболочка, окружающая коллоидную частицу.

Примерный состав коллоидных частиц зольей Sb_2S_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно выразить следующими формулами:



Противоионы H^+ или Cl^- , которые входят в состав коллоидных частиц, называют связанными. Свободные противоионы остаются в дисперсионной среде.

Коллоидную частицу и эквивалентную ей часть дисперсионной среды (гидратированных свободных противоионов) называют мицеллой. Мицеллу считают структурной единицей коллоидного раствора. Формулы



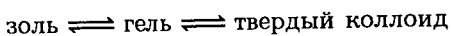
выражают примерный состав мицелл зольей сульфида сурьмы и гидроксида железа.

Коллоидные растворы обладают специфическими оптическими, кинетическими и электрическими свойствами (специфика связана с размерами и зарядом коллоидных частиц) и характеризуются высокой кинетической и агрегативной устойчивостью. Первая является следствием кинетических свойств зольей и проявляется в том, что концентрация коллоидных растворов одинакова по всему объему системы и при правильном хранении не изменяется во времени, а вторая — в том, что частицы дисперсной фазы в коллоидном растворе не укрупняются, не слипаются. Сохранение коллоидной степе-

ни дисперсности во времени обусловлено прежде всего наличием одноименного электрического заряда частиц дисперсной фазы, вызывающего их взаимное отталкивание.

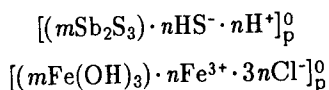
Особенно велика агрегативная устойчивость гидрофильных золей. При длительном хранении они переходят в "студнеобразное" коллоидное состояние.

Примером гидрофильного золя может служить золь желатина. Твердый коллоид желатина при набухании в воде образует гель. При нагревании геля ("студня") образуется золь. Все процессы протекают обратимо:



Устойчивость коллоидного раствора можно нарушить. Потеря агрегативной устойчивости золя приводит к укрупнению частиц дисперсной фазы, их слипанию. Этот процесс называют коагуляцией. Коагуляция вызывает нарушение кинетической устойчивости системы, которое приводит к образованию осадка (коагулята). Этот процесс называют седиментацией.

Примерный состав коагулята золей сульфида сурьмы и гидроксида железа выражают формулами



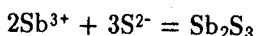
Контрольные вопросы

1. Являются ли коллоидные растворы гомогенными системами?
2. Какова дисперсность коллоидных растворов?
3. Каков состав ядра коллоидной частицы в растворе: а) сульфида сурьмы; б) гидроксида железа(III)?
4. Какие ионы могут быть зарядообразующими в коллоидной частице золя: а) гидроксида железа(III); б) сульфида сурьмы.
5. Запишите формулу мицеллы золя: а) гидроксида железа(III); б) сульфида сурьмы.
6. Опишите оптические, кинетические и электрические свойства коллоидных растворов. С чем связаны особенности этих свойств?
7. Что называют эффектом Тиндала? Как используется этот эффект для идентификации коллоидных растворов?
8. Перечислите известные вам методы получения коллоидных растворов и опишите кратко их суть.

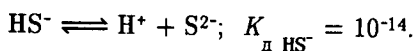
9. В чем проявляется кинетическая и агрегативная устойчивость золей?
10. Опишите механизм коагуляции и седиментации коллоидных растворов.
11. Запишите формулу, отражающую состав осадка после коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и золя Sb_2S_3 .

О П Ы Т 1. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ СУЛЬФИДА СУРЬМЫ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Золь сульфида сурьмы Sb_2S_3 получают из водного раствора соли сурьмы и сероводорода:



В процессе взаимодействия происходит образование микрокристаллов ($m\text{Sb}_2\text{S}_3$) коллоидной дисперсности из ионов, т.е. идет укрупнение частиц. Однако укрупнение частиц не сопровождается выпадением в осадок макрокристаллов сульфида сурьмы. Рост кристаллов ограничивается тем, что в исходном растворе H_2S мала концентрация ионов S^{2-} , необходимых для построения кристаллической решетки Sb_2S_3 , так как диссоциация H_2S по второй ступени протекает очень слабо:



Кристаллическая решетка соли Sb_2S_3 достраивается ионами HS^- , концентрация которых в растворе больше, чем ионов S^{2-} : $K_{\text{д H}_2\text{S}^-}$ на семь порядков больше, чем $K_{\text{д HS}^-}$. При образовании коллоидных частиц ионы HS^- являются зарядообразующими, а ионы H^+ — противоионами.

Опыт проводится в вытяжном шкафу! В коническую колбу налейте 25 мл раствора соли сурьмы(III) и пропускайте через этот раствор медленный ток сероводорода из аппарата Киппа до тех пор, пока не установится устойчивая желто-оранжевая окраска.

Нагрейте раствор на водяной бане, не доводя его до кипения, для удаления избытка растворенного сероводорода.

Перенесите часть раствора в пробирку и, пользуясь осветительной установкой, убедитесь в том, что получен коллоидный раствор.

Сравните оптический эффект при освещении золя Sb_2S_3 с тем, что наблюдается при освещении истинного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Оставшийся в конической колбе раствор сохраните для выполнения опыта 6.

При оформлении результатов опыта запишите:

1. Уравнение реакции получения ядра коллоидной частицы золя Sb_2S_3 .

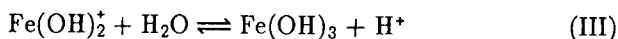
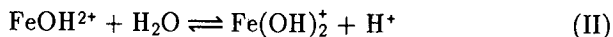
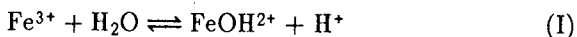
2. Формулу коллоидной частицы золя Sb_2S_3 .

3. Формулу мицеллы золя Sb_2S_3 .

Укажите причину оптического эффекта, который наблюдается при освещении золя, и сравните оптические свойства истинных и коллоидных растворов.

О П Ы Т 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III) МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Конденсация частиц молекулярной дисперсности может происходить в процессе гидролиза солей некоторых поливалентных металлов, например FeCl_3 . Гидролиз иона Fe^{3+} протекает по ступеням:



Гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не выпадает в осадок, так как степень гидролиза FeCl_3 по третьей ступени мала.

Зарядообразующими ионами в процессе образования золя могут быть Fe^{3+} , FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, а противоионами — Cl^- .

Пробирку заполните водой (примерно до $1/2$ ее объема) и поставьте в горячую водяную баню. Через 5—7 мин внесите в пробирку 2—3 капли концентрированного раствора FeCl_2 . Наблюдайте образование красно-оранжевого золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Пользуясь осветительной установкой, убедитесь в том, что получен коллоидный раствор.

Раствор сохраните для проведения опыта 5.

При оформлении результатов опыта укажите:

1. Состав ядра коллоидной частицы полученного золя.
2. Состав коллоидной частицы полученного золя.
3. Состав мицеллы полученного золя.

Объясните наблюдаемый оптический эффект (эффект Тиндаля) и причину агрегативной устойчивости золя.

О П Ы Т 3. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III) МЕТОДОМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ОСАДКА $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Примером получения золь методом диспергирования может служить получение коллоидного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$ путем химического дробления осадка гидроксида железа(III), называемого пептизацией. Пептизатором может быть электролит с одноименным ионом, входящим в состав осадка, например FeCl_3 (Fe^{3+} — одноименный ион).

Добавление пептизатора к небольшому количеству осадка в водной среде приводит к тому, что ионы Fe^{3+} проникает в глубь осадка и разрыхляют его, постепенно дробя до коллоидной дисперсности. Дробление называют химическим потому, что ионы не просто проникают в осадок, а, взаимодействуя с его частицами, образуют дисперсную фазу положительного заряда. Ионы Fe^{3+} являются зарядообразующими в составе коллоидных частиц получающегося золя, а ионы Cl^- — противоионами.

В стакан объемом 50 мл к 25 мл воды добавьте 10 капель раствора, в котором массовая доля хлорида железа FeCl_3 составляет 20%. Перемешайте содержимое стакана и после этого добавьте по каплям (!) раствор гидроксида аммония NH_4OH до полного осаждения гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

После того как осадок уплотнится на дне стакана, осторожно слейте с него избыток раствора. Осадок промойте 2—3 раза, добавляя к нему небольшие порции воды и сливая эту воду после того, как между ней и осадком четко обозначится граница раздела.

К осадку гидроксида железа(III) прилейте 25 мл H_2O и 3 капли раствора, в котором массовая доля FeCl_3 равна 20%. Смесь хорошо перемешайте. Для ускорения процесса пептизации нагрейте раствор на водяной бане. Прекратите нагревание тогда, когда раствор приобретет устойчивую красно-оранжевую окраску.

Пользуясь осветительной установкой, убедитесь в том, что получен коллоидный раствор.

Сохраните полученный коллоидный раствор для проведения последующих опытов.

При оформлении результатов опыта укажите:

1. Состав ядра коллоидной частицы полученного золя.
2. Состав коллоидной частицы полученного золя.
3. Состав мицеллы полученного золя.

Объясните роль пептизатора в процессе получения золя и причину наблюдаемого оптического эффекта.

О П Ы Т 4. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ЖЕЛАТИНА ИЗ ТВЕРДОГО КОЛЛОИДА

При набухании твердого желатина в воде образуется гель, а потом при нагревании — золь.

Поместите в пробирку кусочек твердого желатина и прилейте к нему примерно 10 мл воды. Через 10—15 мин нагрейте пробирку на водяной бане для ускорения процесса образования коллоидного раствора.

Пользуясь осветительной установкой, убедитесь в том, что получен золь. Оставьте пробирку с золем желатина в штативе на 20—30 мин и наблюдайте образование геля (студия).

При оформлении результатов опыта ответьте на следующие вопросы:

1. Какой метод был использован при получении золя желатина — конденсации или диспергирования?
2. Какое вещество было использовано в качестве пептизатора?
3. Как вы убедились в том, что получили коллоидный раствор желатина?
4. Какие стадии протекают в процессах получения гидрофильных зольей из твердых коллоидов?
5. В чем разница между составом ядер коллоидных частиц гидрофобных и гидрофильных зольей?

О П Ы Т 5. КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЯ ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТА

Нарушение агрегативной и кинетической устойчивости зольей может происходить при добавлении электролита.

К коллоидным растворам, полученным в опытах 2 и 3, добавьте по несколько капель концентрированного раствора сульфата алю-

миния $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Через 2—3 мин наблюдайте укрупнение частиц и образование осадка.

При оформлении результатов опыта укажите:

1. Состав частицы дисперсной фазы коллоидной системы: а) до введения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; б) после введения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

2. Состав образовавшегося осадка.

Объясните роль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в процессе коагуляции золя. Какими процессами сопровождаются нарушения агрегативной и кинетической устойчивости зольей?

О П Ы Т 6. КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЯ ДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ЗАРЯДА КОЛЛОИДНОЙ ЧАСТИЦЫ

Нарушение устойчивости зольей может происходить под действием постоянного электрического тока.

Коллоидный раствор, полученный в опыте 1, перенесите в U-образную трубку (рис. 20). Погрузите в раствор электроды так, чтобы в жидкости были лишь концы электродов (0,5—1 см).

Пропустите через раствор в течение 10—15 мин постоянный электрический ток.

Опишите свои наблюдения и сделайте вывод о знаке заряда коллоидной частицы золя Sb_2S_3 . Проверьте соответствие этого знака тому, что был указан в формуле коллоидной частицы (см. опыт 1).

При оформлении результатов опыта:

1. Поясните суть явления электроосмоса и укажите, имело ли место это явление при выполнении опыта.

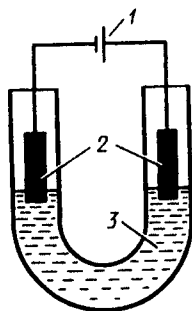


Рис. 20. Прибор для коагуляции зольей действием постоянного электрического тока:
1 - источник постоянного тока;
2 - угольные электроды;
3 - исследуемый золь

2. Объясните, почему при пропускании электрического тока нарушается устойчивость коллоидных растворов.
3. Запишите формулу коагулята золя сульфида сурьмы.
4. Объясните, с чем связано выделение газов на электродах?

РАБОТА 12. СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Учебники: 1990, § VI.4—VI.6; 1998, § 8.3—8.6)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с электрохимическим методом определения степени диссоциации электролитов, основанном на свойстве их водных растворов проводить электрический ток. Изучение зависимости степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора.

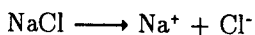
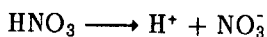
Электролитами называют вещества, диссоциирующие в воде, других полярных жидкостях или расплавах на ионы. Растворы и расплавы электролитов проводят электрический ток. Распад вещества на ионы называют электролитической диссоциацией. Перенос тока в растворах и расплавах электролитов осуществляется ионами, поэтому их в отличие от электронных проводников называют ионными проводниками или проводниками второго рода. К электролитам относят соли, кислоты, основания.

Для количественной характеристики электролитической диссоциации вводится понятие степени диссоциации α :

$$\alpha = c/c_0,$$

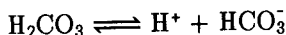
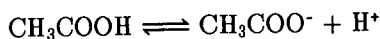
где c — концентрация продиссоциировавших молекул, моль/л; c_0 — исходная концентрация раствора, моль/л.

Все электролиты делят на сильные и слабые. К сильным относятся те, степень диссоциации которых равна единице, т.е. $c = c_0$. Электролитическая диссоциация сильных электролитов протекает необратимо:



К сильным электролитам относятся практически все соли, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов и некоторые кислоты (например, HCl , HNO_3 и H_2SO_4).

Степень диссоциации слабых электролитов меньше единицы ($\alpha < c_0$). Их диссоциация протекает обратимо:



Константу равновесия электролитической диссоциации слабого электролита называют константой диссоциации. Например, при 298 К

$$K_{\text{д}} \text{ CH}_3\text{COOH} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,8 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{\text{д}} \text{ H}_2\text{CO}_3 = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 4,4 \cdot 10^{-7}.$$

Сравнивая значения $K_{\text{д}} \text{ CH}_3\text{COOH}$ и $K_{\text{д}} \text{ H}_2\text{CO}_3$, можно сказать, что у угольной кислоты способность к диссоциации на ионы меньше, чем у уксусной.

Степень (α) и константа диссоциации ($K_{\text{д}}$) слабого электролита связаны зависимостью (закон Оствальда):

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{1}{V},$$

где $V = 1/c_0$ — разведение раствора, л/моль.

В растворах электролитов осуществляются межионные взаимодействия, обусловленные силами притяжения и отталкивания. Наиболее заметны межионные взаимодействия в растворах сильных электролитов.

Для количественной характеристики межионных взаимодействий используется ионная сила раствора I (полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда):

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2.$$

Зная ионную силу раствора I , можно найти коэффициент f , позволяющий определить некоторую величину a (активность), формально заменяющую концентрацию c :

$$a_i = f_i c_i,$$

где f_i — коэффициент активности иона, который является функцией ионной силы раствора I и заряда иона z_i .

Количественной характеристикой способности растворов электролитов проводить электрический ток является электрическая проводимость. Различают удельную σ и молярную μ электрическую проводимость.

Удельная электрическая проводимость раствора σ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) — величина, обратная удельному электрическому сопротивлению, ее измеряют между плоскими электродами одинаковой очень большой площади, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга, и отнесенная к площади электрода:

$$\sigma = 1/\rho. \quad (1)$$

Молярная электрическая проводимость раствора μ ($\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{Ом}^{-1}$) — это электрическая проводимость такого объема раствора, в котором содержится один моль растворенного вещества, причем электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга:

$$\mu = \frac{\sigma 1000}{c_0}, \quad (2)$$

и возрастает с уменьшением c_0 (или с увеличением V), достигая некоторого предельного значения.

Проводниками электрического тока в растворах электролитов являются ионы, поэтому электрическая проводимость тем выше, чем больше ионов в растворе. Известно, что концентрация ионов в растворах слабых электролитов тем больше, чем больше степень диссоциации электролита α . Установлено, что между электрической проводимостью и степенью диссоциации существует взаимосвязь, которая выражается формулой

$$\alpha = \mu/\mu_\infty, \quad (3)$$

где μ_∞ — табличная величина (табулируются значения μ_∞ при 291 или 298 К).

Итак, чтобы вычислить степень диссоциации электролита (α) в растворе заданной концентрации при данной температуре, необходимо знать молярную электрическую проводимость (μ) этого раствора при той же температуре. Молярную электрическую проводимость рассчитывают по уравнению (2). Удельная электрическая проводимость раствора электролита, являясь величиной, обратной удельному сопротивлению раствора (ρ), может быть вычислена по экспериментально найденному значению электрического сопротивления (R) раствора электролита заданной концентрации при данной температуре.

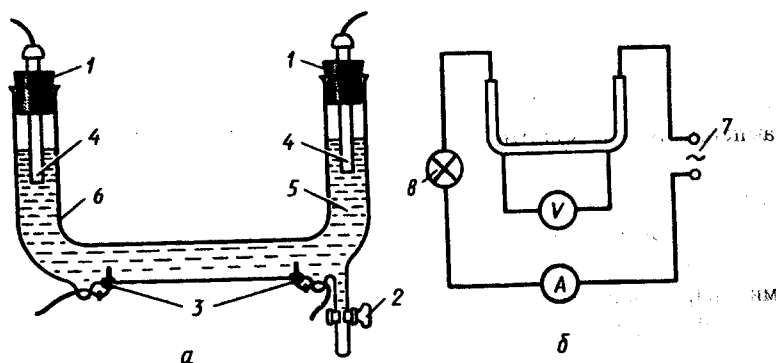


Рис. 21. Ячейка для измерения электрического сопротивления раствора (а) и схема ее включения (б):

1 - пробки; 2 - кран для слива жидкости; 3 - платиновые электроды; 4 - угольные электроды; 5 - исследуемый раствор; 6 - сосуд; 7 - источник переменного тока; 8 - лампочка

Для измерения сопротивления раствора электролита при $T = \text{const}$ служит ячейка, изображенная на рис. 21, а*. Через электролит пропускают переменный электрический ток; схема включения ячейки в сеть приведена на рис. 21, б.

Сосуд 6 изготавливается из стеклянной трубки диаметром 12–15 мм и длиной 25–30 см. Концы трубки загнуты вверх. В горизонтальный участок трубки на расстоянии 10–12 см друг от друга впаивают два небольших кусочка платиновой проволоки (диаметр 0,1 мм, длина 5–6 мм). К платиновым проволочкам припаивают тонкие медные проволочки, которые для большей прочности укрепляют на стеклянных выступах в нижней части сосуда. К ним припаивают провода, соединенные с вольтметром 8.

Платиновые электроды 3 служат для измерения падения напряжения в растворе электролита 5, заполняющие сосуд.

Ток подводится к раствору при помощи угольных электродов 4, закрепленных в резиновых пробках 1. Пробки вынимают при заполнении сосуда раствором; для сливания растворов служит кран 2.

Через раствор пропускают переменный ток I (220 В). Для уменьшения тока в цепь последовательно с сосудом 6 включают дополнительное сопротивление — электрическую лампочку 10. Ток через раствор пропускают только во время измерений, чтобы не было

* Взято из кн.: Практикум по общей и неорганической химии / Под ред. М.Х. Карапетьянца, С.И. Дракина. М., Высшая школа, 1969.

разогревания раствора, изменяющего величину его электрического сопротивления.

Для измерения тока в цепи и падения напряжения между электродами 3 используют тестер (авометр), являющийся одновременно амперметром и вольтметром и позволяющий измерять как ток, так и напряжение в широком диапазоне их значений. Напряжение измеряется при параллельном включении вольтметра 8, а ток — при последовательном включении амперметра 9 (рис. 21, б).

Измерив ток в цепи (I) и падение напряжения между электродами (U), можно вычислить сопротивление столба жидкости, заключенной между электродами:

$$R = U/I, \quad (4)$$

и удельное сопротивление раствора электролита ρ :

$$\rho = Rs/l, \quad (5)$$

где s — поперечное сечение проводника; l — его длина.

Отношение s/l называют "постоянной прибора". Эксперимент начинают с определения постоянной прибора. Для этого используют раствор электролита с известным удельным сопротивлением ρ (чаще всего 0,1 М раствор KCl, удельное сопротивление которого при 291 К и при 298 К равно соответственно 89,4 и 77,6 Ом·см). Измерив значения U и I в цепи, вычисляют R по уравнению (4), а затем постоянную прибора по уравнению (5).

Далее заменяют раствор хлорида калия исследуемым раствором и снова измеряют U и I . Зная постоянную прибора и сопротивление исследуемого раствора R , рассчитывают удельное сопротивление раствора электролита ρ и удельную электрическую проводимость σ по уравнению (1).

Пользуясь соотношением (2), вычисляют μ исследуемого раствора.

Зная предельную молярную электрическую проводимость водного раствора исследуемого электролита μ_∞ , рассчитывают по уравнению (3) степень диссоциации α .

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называют электролитами?
2. Почему электролиты называют проводниками электрического тока II рода? Какие вещества являются проводниками I рода?
3. Что называют степенью диссоциации электролита? Чему равна степень диссоциации сильного электролита?

4. Запишите уравнение электролитической диссоциации угольной кислоты и карбоната натрия. Объясните, в каком случае диссоциация протекает: а) обратимо; б) ступенчато.

5. Имеются сантимолярные растворы соляной и уксусной кислот. Объясните, в каком из них разница между значениями c_{H^+} и a_{H^+} более заметна.

6. Запишите три математические формулы, на основании которых можно: а) дать определение степени диссоциации электролита; б) вычислить степень диссоциации слабого электролита в растворе заданной концентрации; в) вычислить степень диссоциации слабого электролита, измерив электрическую проводимость его раствора.

7. Вычислите степень диссоциации $NH_3 \cdot H_2O$ в его деци-, санти- и миллимолярных растворах. Постройте график зависимости степени диссоциации $NH_3 \cdot H_2O$ от концентрации раствора. *Ответ:* 0,0134; 0,0423; 0,1338.

8. Что называют разведением раствора? Сделайте необходимые расчеты и постройте кривую зависимости степени диссоциации азотистой кислоты от разведения.

9. Вычислите концентрацию ионов H^+ в 0,1 М растворе CH_3COOH и молярную электрическую проводимость этого раствора при 298 К, если при этой температуре $\mu_\infty = 390,7 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. *Ответ:* $1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $5,16 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

10. Почему при разбавлении раствора слабого электролита его удельная электрическая проводимость достигает максимума, а затем уменьшается, а молярная — достигает максимума μ_∞ , а затем не изменяется (и в том, и в другом случаях $T = \text{const}$).

11. Сопротивление ячейки, заполненной раствором KCl с удельной электрической проводимостью $5,79 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, равно 103,6 Ом. Сопротивление той же ячейки, заполненной 0,01 М раствором уксусной кислоты, равно 5771 Ом. Определите молярную электрическую проводимость 0,01 М раствора уксусной кислоты. *Ответ:* $10,39 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА CH_3COOH

Сосуд прибора для измерения электрического сопротивления растворов (см. рис. 21) промойте 2 раза дистиллированной водой. Для этого откройте пробки 1, залейте в сосуд воду и вылейте ее из сосуда с помощью крана 2. Промойте сосуд еще раз 0,1 М раствором KCl .

Заполните сосуд 0,1 М раствором KCl так, чтобы угольные электроды 4 были погружены в раствор на 1,0—1,5 см. Измерьте

92

падение напряжения U и ток I^* . Запишите полученные результаты измерений в таблицу по приведенному ниже образцу:

Электролит	KCl		CH ₃ COOH	
Концентрация раствора	0,1 М		Задание:	
Измеряемая величина	U	I	U_1	I_1
Показания прибора				
Цена деления шкалы				
Измеренная величина	(В)	(А)	(В)	(А)

Отключите прибор от источника 7 и промойте сосуд 2 раза дистиллированной водой, предварительно слив из него раствор KCl. Третий раз промойте сосуд раствором CH₃COOH заданной концентрации (задание получите у преподавателя).

Заполните сосуд исследуемым раствором CH₃COOH, чтобы угольные электроды 4 были погружены в раствор на 1,0–1,5 см. Измерьте падение напряжения U_1 и ток I_1 . Полученные результаты внесите в таблицу. Отключите прибор от источника тока 7.

Вылейте из сосуда раствор CH₃COOH и заполните сосуд дистиллированной водой; опустите в воду электроды 4.

По данным опыта рассчитайте:

1. Сопротивление раствора KCl R , Ом.
2. Постоянную прибора s/l , см.
3. Сопротивление раствора CH₃COOH R_1 , Ом.
4. Удельное сопротивление раствора CH₃COOH ρ_1 , Ом·см.
5. Удельную электрическую проводимость раствора CH₃COOH σ , Ом⁻¹·см⁻¹.
6. Молярную электрическую проводимость раствора CH₃COOH μ , Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.
7. Степень диссоциации CH₃COOH в исследуемом растворе $\alpha^{**}_{\text{изм}}$, %.
8. Степень диссоциации CH₃COOH в исследуемом растворе (по закону Оствальда), %.

* При измерениях строго соблюдайте указания инструкции к тестеру.

** При расчете учесть, что предельная молярная электрическая проводимость раствора CH₃COOH μ_{∞} при 291 К равна 350,0 см²·Ом⁻¹·моль⁻¹, а при 298 К — 390,7 см²·Ом⁻¹·моль⁻¹.

О П Ы Т 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Опыт выполняется бригадой из 3—4 студентов. Электрохимический метод определения степени диссоциации слабого электролита в растворе заданной концентрации при данной температуре сводится к измерению удельной электрической проводимости раствора электролита заданной концентрации (при $T = \text{const}$) и последующему расчету значений μ и α по формулам (2—3).

Измеряют удельную электрическую проводимость раствора кондуктометрами (см. Введение, § 4).

Получите задание у преподавателя. Налейте в стакан (на $1/2$ его объема) анализируемый раствор и поместите в него измерительный электрод, предварительно вытерев его фильтровальной бумагой. Поворотом винта на передней панели прибора подберите такой диапазон для измерения, чтобы стрелка гальванометра отклонилась примерно до середины шкалы.

Рассчитайте удельную электрическую проводимость раствора, приняв всю шкалу (50 делений) за электрическую проводимость, указанную диапазоном.

Выполнив измерения, выньте из раствора измерительный электрод и поместите его в стакан с водой.

Влейте раствор из измерительного стакана и ополосните его.

Зная удельную электрическую проводимость σ и концентрацию c_0 анализируемого раствора, вычислите по уравнению (2) молярную электрическую проводимость μ и по уравнению (3) степень диссоциации уксусной кислоты α (при $\mu_{\infty, 291} = 350 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$). Рассчитайте по закону разведения $\alpha_{\text{теор}}$ уксусной кислоты в анализируемом растворе.

Используя свои аналогичные данные, полученные другими членами бригады, заполните таблицу по образцу:

Номер опыта	$c_0, \text{CH}_3\text{COOH}'$ моль/л	V $\text{CH}_3\text{COOH}'$ л/моль	$\mu, \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \times$ $\times \text{Ом}^{-1}$	Степень диссоциации	
				α изм	α теор
1					
2					
3					

На основании данных таблицы постройте (на миллиметровой бумаге): а) график зависимости молярной электрической проводимости раствора CH_3COOH от разведения раствора в координатах $\mu = f(V \cdot 10^{-3})$; б) график зависимости $\alpha_{\text{теор}}$ от концентрации раствора c_0 и график зависимости $\alpha_{\text{изм}}$ от концентрации раствора c_0 (на одном чертеже).

РАБОТА 13. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ pH

(Учебники: 1990, § VI.5; 1998, § 8.5)

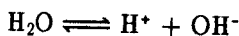
Цель работы — определение водородного показателя среды методами pH-метрии и визуального колориметрирования; проведение расчетов pH водных растворов сильных и слабых кислот и оснований.

Водородный показатель среды водного раствора электролита pH равен взятому с обратным знаком десятичному логарифму активности ионов водорода в этом растворе:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \quad (1)$$

Среда водного раствора электролита может быть кислой, нейтральной или щелочной. Носителями кислотных свойств являются ионы H^+ , а основных — ион OH^- , поэтому в кислых растворах $a_{\text{H}^+} > a_{\text{OH}^-}$, а в щелочных — $a_{\text{H}^+} < a_{\text{OH}^-}$. Растворы, в которых $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-}$, называют нейтральными.

При электролитической диссоциации воды образуется равное количество ионов H^+ и OH^- :



Константа диссоциации воды при 295 К равна $1,8 \cdot 10^{-16}$, а $a_{\text{H}_2\text{O}}$ при той же температуре равна примерно 55,56 моль/л:

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \quad (2)$$

Отсюда $a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$.

Величина $K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$ называется ионным произведением воды.

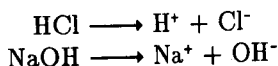
При 295 К $K_w = 10^{-14}$. В нейтральных растворах $a_{H^+} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л (рН 7), в кислых $a_{H^+} > 10^{-7}$ моль/л (рН < 7), в щелочных $a_{H^+} < 10^{-7}$ моль/л (рН > 7).

Наряду с показателем рН используется показатель рОН:

$$pOH = -\lg a_{OH^-} \quad (3)$$

Исходя из значения ионного произведения воды K_w , при 295 К $pH + pOH = 14$.

При расчете водородного показателя среды водных растворов сильных кислот и оснований следует учитывать необратимость процесса их электролитической диссоциации ($\alpha = 1$):



Концентрация ионов H^+ в растворах сильных кислот и концентрация ионов OH^- в растворах щелочей численно равны молярности растворов. Например, c_{H^+} в 0,001 М растворе HCl равна 0,001 моль/л, а c_{OH^-} в 0,01 М растворе NaOH равна 0,01 моль/л.

Чтобы вычислить значение водородного или гидроксильного показателя среды (рН или рОН), нужно знать активность ионов H^+ или OH^- (a_{H^+} или a_{OH^-}): $a_{H^+} = f_{H^+} c_{H^+}$ и $a_{OH^-} = f_{OH^-} c_{OH^-}$. Коэффициенты активности ионов находят по справочным таблицам как функцию ионной силы раствора I (см. приложение IX).

Пример 1. Вычислите рН 0,01 М раствора HNO_3 .

Решение. Активность иона водорода — функция концентрации иона водорода: $a_{H^+} = f_{H^+} c_{H^+}$. Для определения коэффициента активности ионов водорода f_{H^+} вычислим ионную силу раствора I :

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 1/2 (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01,$$

где $c_{H^+} = 0,01$ моль/л; $z_{H^+} = 1$; $c_{NO_3^-} = 0,01$ моль/л; $z_{NO_3^-} = 1$.

По справочным таблицам (см. приложение IX) найдем величину f_{H^+} , отвечающую $I = 0,01$; $f_{H^+} = 0,92$.

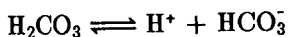
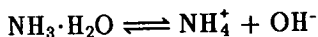
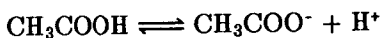
Далее рассчитываем активность иона водорода и по формуле (1) рН раствора:

$$a_{\text{H}^+} = 0,92 \cdot 0,01 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg 9,2 \cdot 10^{-3} = 2,04.$$

В случае расчета рН раствора щелочи целесообразно воспользоваться приведенной схемой для вычисления гидроксильного показателя среды рОН, а затем найти водородный показатель среды по разности $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

При расчете водородного показателя среды водных растворов слабых кислот и оснований следует учитывать обратимость процесса их электролитической диссоциации ($\alpha < 1$):



Концентрация ионов H^+ в растворах слабых кислот и концентрация ионов OH^- в растворах слабых оснований численно равны концентрации продиссоциировавших молекул электролита, а не исходной концентрации раствора, как в случае сильных кислот и оснований.

Концентрацию продиссоциировавших на ионы молекул электролита определяют, исходя из степени диссоциации: $s = \alpha c_0$, где c_0 — исходная концентрация молекул, моль/л.

Степень диссоциации рассчитывают на основании закона Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}.$$

Значения K_d , некоторых слабых электролитов приведены в приложении VIII.

Примечание. Чаще пользуются формулой $K_d = \alpha^2 c_0$, считая, что $\alpha \ll 1$. В случаях, когда расчет по упрощенному уравнению дает результат $\alpha > 0,1$, вычисления повторяют, не пренебрегая величиной α в знаменателе дроби.

Определив степень диссоциации α и концентрацию молекул, распавшихся на ионы, s , вычисляют рН или рОН раствора электролита, считая, что $s = c_{\text{H}^+}$ (кислота) или $s = c_{\text{OH}^-}$ (основание).

При вычислении водородного или гидроксильного показателя среды раствора слабой кислоты или слабого основания можно считать, что $a_{H^+} \approx c_{H^+}$ и $a_{OH^-} = c_{OH^-}$ ввиду малых ионных сил (I) растворов.

Пример 2. Вычислите рН 0,01 М раствора аммиака.

Решение. Степень диссоциации $NH_3 \cdot H_2O$ в 0,01 М растворе равна:

$$\alpha = \sqrt{K_d/c_0} = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5}/10^{-2}} = 4,2 \cdot 10^{-2}.$$

Находим концентрацию молекул $NH_3 \cdot H_2O$, распавшихся на ионы, и равную ей концентрацию ионов OH^- :

$$c = \alpha c_0 = 4,2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$c_{OH^-} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Определяем рОН и рН 0,01 М раствора аммиака:

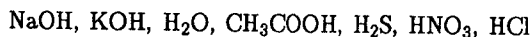
$$pOH = -\lg c_{OH^-} = -\lg 4,2 \cdot 10^{-4} = 3,33,$$

$$pH = 14 - 3,33 = 10,67.$$

Контрольные вопросы

1. Что называют степенью диссоциации электролита? Чему равна степень диссоциации сильных электролитов?

2. В ряду электролитов



подчеркните те, диссоциация которых в водных растворах протекает обратимо.

3. Составьте уравнения электролитической диссоциации уксусной и сероводородной кислот (две ступени). Запишите выражения соответствующих констант диссоциации.

4. Вычислите ионную силу 0,05 М раствора NaOH. Найдите активность иона OH^- (a_{OH^-}) в этом растворе. *Ответ:* 0,05; 0,0425 моль/л.

5. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- в 0,05 М растворе аммиака. *Ответ:* $9,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

6. Рассчитайте активность ионов OH^- в растворе, если $a_{H^+} = 10^{-2}$ моль/л. *Ответ:* 10^{-12} моль/л.

7. Активность ионов OH^- в водном растворе равна 10^{-3} моль/л. Вычислите pH раствора. *Ответ: 11,0.*
8. Рассчитайте pH 0,05 М водного раствора HNO_3 . *Ответ: 1,36.*
9. Рассчитайте pH 0,05 М водного раствора KOH . *Ответ: 11,675.*
10. Найдите молярную концентрацию раствора HCl , pH которого 2,5 (считайте $c_{\text{H}^+} = a_{\text{H}^+}$). *Ответ: 0,003 М.*
11. Найдите молярную концентрацию раствора NaOH , pH которого 12 (считайте $c_{\text{OH}^-} = a_{\text{OH}^-}$). *Ответ: 0,01 М.*
12. Что называют разведением раствора? Какова единица измерения разведения?
13. Что является аргументом и функцией в законе разведения Оствальда?
14. Зная константу диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, найдите: а) степень диссоциации; б) концентрацию ионов OH^- ; в) pH раствора, если концентрация раствора аммиака 0,01 моль/л. *Ответ: 4,2%; $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 10,62.*
15. Учитывая только первую ступень диссоциации, вычислите водородный показатель среды 0,02 М раствора H_2CO_3 . *Ответ: 4,025.*
16. Сколько миллилитров 0,5 н. раствора HCl нужно взять для приготовления 100 мл 0,01 н. HCl ? *Ответ: 2 мл.*

О П Ы Т 1. ИЗМЕРЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ СРЕДЫ РАСТВОРА МЕТОДОМ ВИЗУАЛЬНОГО КОЛОРИМЕТРИРОВАНИЯ

Колориметрический метод измерения pH основан на способности некоторых органических соединений изменять свою окраску в зависимости от активности иона водорода a_{H^+} в растворе электролита. Эти соединения называют кислотно-основными индикаторами. Ниже приведены названия некоторых индикаторов и указаны области перехода их окраски.

Индикатор	Область перехода pH	Окраска в растворе	
		более кислом	более щелочном
Малахитовый зеленый	0,0-2,0	Желтая	Голубовато-зеленая
Метилловый оранжевый	3,1-4,4	Красная	Желтая
o-Нитрофенол	5,0-7,0	Бесцветная	»
Фенолфталеин	8,2-10,0	»	Малиновая
Малахитовый зеленый	11,5-13,2	Голубовато-зеленая	Бесцветная

Каждый из перечисленных индикаторов может служить для приготовления цветовой шкалы, которая используется при определении водородного показателя среды колориметрическим методом (визуальное колориметрирование). Так, например, эталонные растворы для цветовой шкалы с индикатором фенолфталеином могут быть такими: 1. рН 8,0; 2. рН 8,6; 3. рН 9,0; 4. рН 9,5; 5. рН 10,0.

Анализируемую пробу с добавлением того же количества индикатора, что и при изготовлении шкалы, сравнивают с эталонами и визуально устанавливают значение рН с точностью до 0,5 единиц рН.

Из 1 н. раствора NaOH приготовьте в мерной колбе 100 мл (или 50 мл) раствора меньшей концентрации (задание получите у преподавателя). Необходимое количество концентрированного раствора NaOH (расчет проверьте у преподавателя) внесите в мерную колбу из бюретки. Доведите раствор до метки дистиллированной водой, закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте.

Определите рН раствора, пользуясь шкалой эталонов для визуального колориметрирования. Для этого налейте в пробирку приготовленный раствор и добавьте к нему индикатор (малахитовый зеленый). Объем раствора и число капель индикатора должны соответствовать используемой шкале малахитового зеленого.

Вычислите рН приготовленного раствора NaOH.

При оформлении результатов опыта запишите:

1. Полученное задание.
2. Объем 1 н. раствора NaOH, необходимый для приготовления заданного раствора (расчет).
3. Индикатор; область перехода окраски индикатора.
4. Опытное значение рН приготовленного раствора NaOH.
5. Расчетное значение рН.

О П Ы Т 2. ИЗМЕРЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ СРЕДЫ РАСТВОРА HCl ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Электрохимический метод определения водородного показателя среды более точен; он основан на измерении разности потенциалов двух электродов, помещенных в анализируемый раствор. Один из этих электродов — электрод сравнения — в процессе измерения имеет постоянный потенциал, а потенциал второго электрода (обычно стеклянного) зависит от величины a_{H^+} в анализируемом растворе.

Потенциал стеклянного электрода относительно электрода сравнения измеряется рН-метром, показывающая шкала которого градуирована в единицах рН и позволяет производить непосредственный отсчет измеряемой величины. Электрохимический метод определения водородного показателя называют еще методом рН-метрии.

Из 1 н. раствора HCl приготовьте в мерной колбе 100 мл (или 50 мл) раствора меньшей концентрации (задание получите у преподавателя).

Рассчитанный объем 1 н. раствора HCl внесите в мерную колбу из бюретки. Доведите раствор до метки дистиллированной водой, закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте.

Измерьте рН раствора с помощью рН-метра*.

При оформлении результатов опыта запишите:

1. Полученное задание.
2. Расчет объема 1 н. HCl , необходимого для приготовления раствора заданной концентрации.
3. Измеренное значение рН приготовленного раствора HCl .
4. Расчет значения рН раствора HCl заданной концентрации.

О П Ы Т 3. ЗАВИСИМОСТЬ рН РАСТВОРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Опыт выполняется бригадой из 3 студентов.

Из концентрированного раствора уксусной кислоты CH_3COOH приготовьте в мерных колбах на 100 мл три раствора меньшей концентрации. Задание получите у преподавателя**.

Рассчитанный объем исходного раствора, необходимый для приготовления раствора заданной концентрации, внесите в мерную колбу из бюретки; доведите объем раствора до метки дистиллированной водой.

Плотно закройте колбу пробкой и хорошо перемешайте раствор, после чего измерьте рН раствора с помощью рН-метра.

Результаты работы бригады сведите в таблицу:

* Описание и правила работы на рН-метре даны во Введении к настоящему практикуму (§ 4).

** Каждый студент готовит один раствор.

Фамилия студента	Концентрация раствора CH_3COOH , моль/л	Рассчитанный объем исходного раствора, мл	Значение pH среды	
			измеренное	вычисленное

Постройте график зависимости pH раствора уксусной кислоты от концентрации c_0 (по теоретическим и экспериментальным данным).

Получите контрольный раствор CH_3COOH (один для всей бригады), измерьте его pH и определите концентрацию по кривой.

Запишите результат контрольного опыта.

Номер контрольного образца	Измеренное значение pH	Найденная концентрация c_0

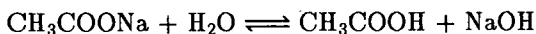
РАБОТА 14. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

(Учебники: 1990, § VI.6; 1998, § 8.6)

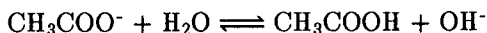
Ц е л ь р а б о т ы — изучение некоторых свойств водных растворов солей, связанных с реакцией гидролиза.

Гидролизом называют обменные химические реакции, протекающие с участием воды. Если в обменную реакцию с водой вступает соль, то взаимодействие называют гидролизом соли.

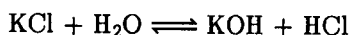
Признаком гидролиза соли является изменение нейтральной реакции среды водного раствора. Например, при растворении в воде ацетата натрия CH_3COONa раствор подщелачивается ($\text{pH} > 7$) вследствие образования избытка ионов OH^- :



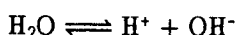
или



Однако не все соли вступают в реакцию гидролиза. Если растворить в воде хлорид калия KCl, нейтральная реакция среды (pH 7), характерная для чистой воды, не изменится*, т.е. в растворе сохранится равенство $c_{H^+} = c_{OH^-}$:



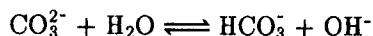
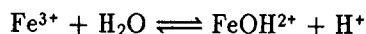
или



Можно утверждать, что соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (KCl, LiNO₃, NaCl и т.п.), в реакцию гидролиза не вступают.

С водой взаимодействуют: 1) соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами (NH₄Cl, CuCl₂, NH₄NO₃ и т.п.); 2) соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями (Na₂S, KCN, Na₂CO₃ и т.п.); 3) соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами (NH₄CH₃COO и т.п.).

Из рассмотренных примеров следует, что в реакцию с водой вступают катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Если эти ионы многозарядны (Fe³⁺, Cu²⁺, CO₃²⁻, SiO₃²⁻ и т.п.), их взаимодействие с водой обычно идет до образования основного или кислото-иона (первая ступень гидролиза), например:



Примечание. Приведенные простые уравнения гидролиза не всегда отражают истинный состав всех получающихся продуктов. Так, при гидролизе солей многозарядных ионов металлов наряду с простыми основными ионами типа FeOH²⁺ могут образовываться и более сложные комплексные ионы — [Fe₂(OH)₂]⁴⁺. Аналогичные продукты гидролиза типа [Me₂(OH)₂]⁴⁺ могут образовываться и в водных растворах других трехзарядных катионов. В водных растворах двухзарядных катионов наряду с однозарядными ионами типа MeOH⁺ могут существовать и сложные комплексные ионы — [Me₂OH]³⁺. В зависимости от природы гидролизующихся ионов и условий процесса число ионов металла, входящих в состав полиядерного комплексного иона, может колебаться от 1 до 9, а число гидроксильных групп — от 1 до 15.

* pH не равен точно 7 вследствие изменения активности воды.

О глубине протекания процесса гидролиза соли при заданных условиях можно судить по степени гидролиза β , являющейся отношением концентраций гидролизованых ионов (c) к их исходной концентрации в растворе (c_0):

$$\beta = c/c_0. \quad (1)$$

Реакция гидролиза соли обратима. В прямом направлении ($\rightarrow$) она протекает в сторону образования молекул (основных ионов) слабых оснований или молекул (кислых ионов) слабых кислот, а в обратном ($\leftarrow$) — в сторону образования молекул воды. Реакцию образования молекул H_2O из ионов H^+ и OH^- называют реакцией нейтрализации. Следовательно, реакция гидролиза соли обратна реакции нейтрализации.

К реакции гидролиза соли применимы все положения и законы учения о химическом равновесии. Константа равновесия реакции гидролиза называется константой гидролиза соли K_r . Ее величина характеризует соотношение между равновесными концентрациями (активностями) всех компонентов системы. Связь между константой гидролиза соли (K_r) и степенью гидролиза (β) в растворе заданной концентрации (c_0) выражается законом Оствальда:

$$K_r = \frac{\beta^2 c_0}{1 - \beta}. \quad (2)$$

Равновесие процесса гидролиза, отвечающее равенству скоростей реакции гидролиза и нейтрализации ($\vec{v} = \vec{v}$), подвижно и может быть смещено вправо ($\vec{v} > \vec{v}$) или влево ($\vec{v} < \vec{v}$) в соответствии с принципом Ле Шателье. Так, например, при повышении температуры равновесие гидролиза смещается вправо, так как прямая реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), а обратная (нейтрализация) — экзотермическая ($\Delta H < 0$). При постоянной температуре T равновесие гидролиза можно сместить вправо, уменьшая концентрацию раствора (разбавляя раствор); это следует из закона Оствальда: при $K_r = \text{const}$ β тем больше, чем меньше c_0 .

Контрольные вопросы и задачи

1. Имеются растворы солей KCl , $NaCl$, $CuCl_2$ и $AlCl_3$. В каких растворах концентрация иона H^+ равна концентрации иона OH^- ? Ответ поясните.
2. Можно ли, пользуясь фенолфталеином, отличить водный раствор Na_2SiO_3 от водного раствора Na_2SO_4 ? Ответ поясните.

3. Можно ли с помощью pH-метра отличить водный раствор KCl от водного раствора NH₄Cl? Ответ поясните.

4. Справедливо ли утверждение о том, что водные растворы NaCl и KCl имеют одинаковое значение водородного показателя среды? Ответ поясните.

5. Используя справочные данные, рассчитайте константу гидролиза соли CH₃COONa. *Ответ:* $0,57 \cdot 10^{-9}$.

6. Используя справочные данные, рассчитайте степень гидролиза соли CH₃COONa в 0,01 М растворе. *Ответ:* $2,39 \cdot 10^{-4}$ ($2,39 \cdot 10^{-2}\%$).

7. На примерах гидролиза солей Na₃PO₄ и FeCl₃ объясните ступенчатое протекание процесса гидролиза при нагревании или разбавлении растворов. Составьте уравнения реакций.

8. Вычислите pH 0,001 М раствора Na₂CO₃ (при расчете учитывайте только первую ступень гидролиза). *Ответ:* 10,56.

9. Вычислите pH 0,1 М раствора CuCl₂ (при расчете учитывайте только первую ступень гидролиза). *Ответ:* 4,26.

10. pH водного раствора NH₄Cl равен 5. Составьте уравнение реакции гидролиза и рассчитайте исходную концентрацию раствора. *Ответ:* 0,179 моль/л.

Прежде чем приступить к выполнению опытов, необходимо ознакомиться с методикой расчета: а) константы гидролиза солей; б) степени гидролиза; в) pH раствора гидролизующейся соли; г) концентрации раствора гидролизующейся соли по известному pH.

Рассмотрим несколько примеров (все расчеты выполняются с допущением $c = a$ — равенства концентраций ионов их активностям).

Пример 1. Рассчитайте константу и степень гидролиза соли Na₂CO₃ в 0,001 М растворе при 298 К, учитывая только первую ступень процесса.

Решение. Соль Na₂CO₃ образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому гидролизуются ионы CO₃²⁻. Уравнение реакции



Константа равновесия процесса

$$K_c = \frac{c_{\text{HCO}_3^-} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}},$$

Умноженная на концентрацию воды

$$K_c c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{HCO}_3^-} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}},$$

называется константой гидролиза соли. Ее вычисляют по формуле

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{\text{д HCO}_3^-},$$

где K_w — ионное произведение воды; $K_{\text{д HCO}_3^-}$ — константа диссоциации продукта гидролиза. Следовательно,

$$K_{\Gamma} = 10^{-14} / (4,8 \cdot 10^{-11}).$$

Следует обратить внимание на то, что величина константы гидролиза, как и любой другой константы равновесия реакции, не зависит от концентрации растворенного вещества, а зависит лишь от температуры.

Степень гидролиза β может быть вычислена по формуле (2):

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = \frac{\beta^2 10^{-3}}{1 - \beta},$$

откуда $\beta = 0,36$ или $\beta = 36\%$.

Пример 2. Рассчитайте pH 0,1 М раствора NH_4Cl .

Решение. Соль NH_4Cl образована слабым основанием и сильной кислотой, поэтому гидролизуются ионы NH_4^+ . Уравнение реакции



При гидролизе хлорида аммония в растворе образуется избыток ионов водорода. Водородный показатель среды вычисляют по формуле

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

c_{H^+} в растворе NH_4Cl равна концентрации прореагировавших ионов NH_4^+ .

Значение $c_{\text{NH}_4^+}$ вычисляют по уравнению (1):

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{NH}_4^+} = \beta c_0 = \beta 0,1.$$

Степень гидролиза соли β определяем по уравнению (2):

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_0}} = \frac{K_w}{K_{\text{д NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} ; \quad \beta = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 0,75 \cdot 10^{-4}.$$

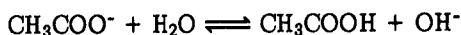
Зная β , находим pH:

$$c_{H^+} = 0,1 \cdot 0,75 \cdot 10^{-4} = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg 0,75 \cdot 10^{-5} = 5,125.$$

Пример 3. Вычислите концентрацию раствора CH_3COONa , pH которого 9,5.

Решение. Уравнение реакции гидролиза ацетата натрия



Чтобы найти концентрацию раствора c_0 , надо записать выражение для константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}.$$

В числителе и знаменателе дроби стоят равновесные концентрации реагентов. Если обозначить исходную концентрацию иона CH_3COO^- как c_0 , то равновесная концентрация этого иона будет $(c_0 - c)$, где c — концентрация гидролизированных ионов CH_3COO^- .

Из уравнения реакции гидролиза следует, что $c = c_{\text{OH}^-}$, так как каждый ион OH^- образуется из одной молекулы H_2O , а одна молекула H_2O взаимодействует с одним ионом CH_3COO^- .

Зная c_{H^+} , находим c_{OH^-} из ионного произведения воды:

$$c_{H^+} c_{\text{OH}^-} = K_w; \quad c_{\text{OH}^-} = K_w / c_{H^+}.$$

Поскольку pH раствора CH_3COONa равен 9,5, находим c_{H^+} :

$$9,5 = -\lg c_{H^+},$$

откуда $c_{H^+} = 10^{-9,5}$ моль/л, а $c_{\text{OH}^-} = 10^{-4,5}$ моль/л.

Подставляя найденные значения концентраций в выражение для константы гидролиза, получаем:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-4,5} \cdot 10^{-4,5}}{c_0 - 10^{-4,5}};$$
$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{д}} \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5}} = 0,57 \cdot 10^{-9};$$

$$0,57 \cdot 10^{-9} = \frac{10^{-4,5} \cdot 10^{-4,5}}{c_0 - 10^{-4,5}}, \text{ откуда } c_0 = 1,75 \text{ моль/л.}$$

О П Ы Т 1. ГИДРОЛИЗ СОЛИ, ОБРАЗОВАННОЙ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ И СЛАБОЙ КИСЛОТОЙ

Приготовьте 100 мл раствора карбоната, гидрокарбоната, ацетата или нитрита натрия заданной молярной концентрации (задание получите у преподавателя). Рассчитайте навеску, взвесьте соль на лабораторных весах с точностью до 0,01 г и приготовьте раствор соли в мерной колбе (правила приготовления раствора в мерной колбе см. § 2 Введения).

Измерьте pH приготовленного раствора с помощью pH-метра* (правила работы на pH-метре см. § 4 Введения).

Составьте уравнение реакции гидролиза соли (первая ступень) и вычислите pH приготовленного раствора.

Закончите оформление результатов опыта сравнением измеренного и вычисленного значений pH.

О П Ы Т 2. ГИДРОЛИЗ СОЛИ, ОБРАЗОВАННОЙ СЛАБЫМ ОСНОВАНИЕМ И СИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

Получите у лаборанта навеску хлорида железа(III) FeCl_3 и приготовьте в мерной колбе раствор соли (правила приготовления раствора см. § 2 Введения).

Вычислите молярную концентрацию приготовленного раствора (c_0 теор).

Измерьте pH раствора, используя pH-метр.

Запишите уравнение реакции гидролиза (первая ступень) и вычислите молярную концентрацию соли в растворе на основании найденного значения водородного показателя среды pH (c_0 изм).

Результаты расчетов и измерений сведите в таблицу:

Навеска, г	Объем раствора, мл	c_0 теор, моль/л	pH	c_0 изм, моль/л

* Измерить pH раствора соли можно и с помощью колориметрической шкалы универсального индикатора путем визуального колориметрирования раствора.

О П Ы Т 3. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА СОЛИ ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ РАСТВОРА

Убедитесь в том, что концентрированный раствор нитрата свинца прозрачен.

В коническую колбу налейте 50 мл водопроводной воды и добавьте 1–2 капли концентрированного раствора $Pb(NO_3)_2$. Наблюдайте образование осадка.

При оформлении результатов опыта:

1. Назовите гидролизующийся ион, составьте уравнение реакции гидролиза и объясните, почему концентрированный раствор $Pb(NO_3)_2$ прозрачен.

2. Объясните, почему при разбавлении в колбе появился осадок. Составьте уравнение реакции образования осадка. Имеет ли отношение эта реакция к процессу гидролиза рассматриваемой соли?

3. Сделайте вывод о влиянии разбавления растворов гидролизующихся солей на гидролитическое равновесие.

О П Ы Т 4. СМЕЩЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

В пробирку внесите 5–6 мл раствора ацетата натрия $NaCH_3COO$ и 1–2 капли индикатора (фенолфталеина). Содержимое пробирки разделите на 2 части, одну из них оставьте для сравнения, другую — нагрейте до кипения.

Сравните окраску индикатора в обеих пробирках. Дайте пробирке охладиться и снова сравните окраску индикатора в обеих пробирках. Опишите и поясните свои наблюдения.

Составьте уравнение реакции гидролиза соли, назвав предварительно гидролизующийся ион. Сделайте вывод о среде раствора и о влиянии температуры на гидролитическое равновесие.

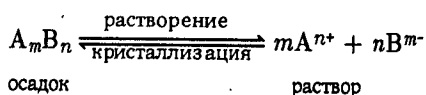
Р А Б О Т А 15. МАЛОРАСТВОРИМЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

(Учебники: 1990, § VI.6; 1998, § 8.6)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с общими свойствами малорастворимых электролитов и методикой расчетов, связанных с произведением растворимости.

подавляющее большинство электролитов обладает ограниченной растворимостью в воде. На практике часто встречаются гетероген-

ные системы, в которых осадок малорастворимого электролита находится в равновесии с насыщенным раствором этого электролита:



При насыщении раствора скорости процессов растворения и кристаллизации одинаковы ($\vec{v} = \overleftarrow{v}$), а концентрация ионов над твердой фазой электролита ($c_{A^{n+}}$ и $c_{B^{m-}}$) являются равновесными при данной температуре.

Константа равновесия гетерогенного процесса определяется только произведением активностей ионов в растворе и не зависит от активности твердого компонента:

$$K = a_{A^{n+}}^m a_{B^{m-}}^n = \text{ПР}_{A_mB_n}^*$$

Таким образом, произведение активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при заданной температуре есть величина постоянная; ее называют произведением растворимости и обозначают ПР.

Произведение растворимости как константа равновесия зависит от природы электролита и от температуры, но не зависит от активности ионов в растворе.

Зная, что ПР — величина постоянная при $T = \text{const}$, можно сказать, что при увеличении концентрации одного из ионов в насыщенном растворе над твердой фазой концентрация другого иона уменьшается.

По известному произведению растворимости электролита A_mB_n и активности одного из ионов ($a_{A^{n+}}$ и $a_{B^{m-}}$) можно рассчитать активность другого иона ($a_{B^{m-}}$ или $a_{A^{n+}}$), необходимую для осаждения электролита A_mB_n . Математическим условием образования осадка в этом случае является выражение

$$a_{A^{n+}}^m a_{B^{m-}}^n \geq \text{ПР}_{A_mB_n}$$

* $a_{A^{n+}}^m = f_{A^{n+}}^m c_{A^{n+}}^m$, а $a_{B^{m-}}^n = f_{B^{m-}}^n c_{B^{m-}}^n$.

Контрольные вопросы и задачи*

1. Запишите уравнение реакции образования какого-либо малорастворимого электролита (молекулярное и ионное) и выражение произведения растворимости этого электролита.

2. По табличным значениям PP_{ZnS} и PP_{CuS} рассчитайте активность ионов S^{2-} в насыщенном растворе: а) ZnS ; б) CuS . Ответ: $8,6 \cdot 10^{-14}$; $1,8 \cdot 10^{-19}$ моль/л.

3. Рассчитайте активность иона железа(III) в насыщенном растворе гидроксида железа. Во сколько раз $a_{Fe^{3+}}$ в этом растворе меньше a_{OH^-} ?
Ответ: $1,93 \cdot 10^{-10}$ моль/л; в 3 раза.

4. По табличной величине произведения растворимости гидроксида магния вычислите растворимость этого гидроксида при заданной температуре (моль/л). Считайте $f_{Mg^{2+}} = f_{OH^-} = 1$. Ответ: $1,1 \cdot 10^{-4}$.

5. Используя значения произведений растворимости PP , объясните, почему при пропускании сероводорода через раствор сульфата меди выпадает осадок CuS , а при пропускании того же газа через раствор сульфата железа(II) осадок FeS не образуется.

6. Используя табличную величину PP_{CaCO_3} , рассчитайте активность иона CO_3^{2-} в растворе, где $a_{Ca^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л. Ответ: $9,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

О П Ы Т 1**. УСЛОВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В две конические пробирки внесите по 3—5 капель раствора сульфата железа(II); $c = 0,25$ моль/л.

В первую пробирку добавьте столько же капель сероводородной воды, а во вторую — раствора сульфида аммония (сделайте это при включенной тяге). Опишите свои наблюдения.

При оформлении результатов опыта ответьте на вопросы:

1. В каком случае образовался осадок малорастворимого электролита? Запишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

2. При каком условии (а или б) образуется осадок FeS :
а) $a_{Fe^{2+}} a_{S^{2-}} < PP_{FeS}$; б) $a_{Fe^{2+}} a_{S^{2-}} \geq PP_{FeS}$?

* Значения PP см. приложение XIII.

** Опыты 1—4 выполняются с использованием полумикрометода.

3. Зная PP_{FeS} (см. приложение XIII) и $c_{Fe^{2+}}$, найдите $c_{S^{2-}}$, необходимую для осаждения сульфида железа.

О П Ы Т 2. ПОЛНОТА ОСАЖДЕНИЯ ИОНА

В коническую пробирку внесите 4 капли раствора нитрата свинца ($c = 0,25$ моль/л) и добавьте к нему 6 капель раствора хлорида натрия ($c = 0,5$ моль/л). Отцентрифугируйте осадок. Отберите пипеткой жидкую фазу и перенесите ее в две пробирки по 2–3 капли в каждую. В одну из пробирок добавьте 2–3 капли раствора хлорида натрия ($c = 0,5$ моль/л), а в другую — иодида калия ($c = 0,5$ моль/л). Опишите свои наблюдения.

При оформлении результатов опыта ответьте на вопросы:

1. Какая реакция идет в пробирке с нитратом свинца при добавлении хлорида натрия? Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции. Укажите признак реакции.

2. В каком из двух случаев после центрифугирования вновь образуется осадок? Составьте ионное уравнение реакции образования осадка. Укажите признак реакции.

3. На основании опыта сделайте вывод о сравнительной величине произведений растворимости хлорида и иодида свинца. Приведите табличные данные и проверьте по ним свое заключение.

О П Ы Т 3. УСЛОВИЕ РАСТВОРЕНИЯ ОСАДКОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Приготовьте две конические пробирки. Внесите в одну из них 2 капли раствора сульфата железа(II), $c = 0,25$ моль/л; а в другую — 2 капли раствора сульфата меди(II), $c = 0,25$ моль/л.

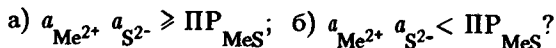
В каждую пробирку добавьте по две капли раствора сульфида аммония (сделайте это при включенной тяге). Отметьте появление осадков. К осадкам сульфидов железа и меди добавьте по 5–7 капель соляной кислоты (2 н.). Наблюдения опишите.

При оформлении результатов опыта запишите:

1. Ионные уравнения реакций получения сульфидов железа и меди.

2. Уравнение реакции растворения осадка (молекулярное и ионное). В какой пробирке осадок не растворился?

3. При каком условии (а или б) растворяется осадок малорастворимого сульфида:



4. Пользуясь приведенными выше соотношениями (а и б) и табличными значениями PR_{MeS} , объясните, почему один из сульфидов растворился в соляной кислоте, а другой — нет.

О П Ы Т 4. РАСТВОРЕНИЕ ОСАДКОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

Получите в двух пробирках гидроксид магния из сульфата магния ($c = 0,25$ моль/л) и гидроксида натрия ($c = 0,5$ моль/л).

Добавьте к осадку в первой пробирке одну каплю раствора HCl (2 н.) и перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой, затем вторую каплю и т.д. Отсчитайте и запишите число капель раствора HCl , при котором произошло полное растворение осадка гидроксида магния.

Повторите то же самое с осадком во второй пробирке, добавляя к нему по каплям раствор хлорида аммония (2 н.).

При оформлении опыта запишите:

1. Ионное уравнение реакции получения гидроксида магния.
2. Молекулярное и ионное уравнения растворения осадка гидроксида магния в HCl .
3. Молекулярное и ионное уравнения реакции растворения осадка гидроксида магния в NH_4Cl .
4. Почему в одном случае растворение осадка произошло раньше? Дайте обоснованный ответ.

О П Ы Т 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ Ni^{2+} НАД ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ ГИДРОКСИДА $\text{Ni}(\text{OH})_2$

В коническую колбу внесите 20 мл раствора нитрата никеля ($c = 0,25$ моль/л). Добавьте к нему 20 мл раствора гидроксида натрия ($c = 0,5$ моль/л). Отфильтруйте образовавшийся осадок (фильтрование см. § 2 Введения). Фильтрат соберите в чистую колбу. Промойте осадок на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды (~ 10 мл) 2—3 раза, собирая промывные воды в ту же колбу, где находится фильтрат.

Перенесите фильтрат в мерную колбу на 100 мл. Ополосните колбу, где был фильтрат, 10 мл дистиллированной воды и добавьте эту воду к фильтрату в мерной колбе. Доведите объем до метки.

Определите концентрацию иона никеля в растворе, приготовленном в мерной колбе, с помощью фотоэлектроколориметра (правила

работы на фотоэлектроколориметре см. § 4 Введения). Калибровочную кривую зависимости оптической плотности раствора от концентрации иона Ni^{2+} получите у лаборанта.

Определение концентрации никеля в водных растворах проводится фотометрическим методом, основанным на цветной реакции иона Ni^{3+} с диметилглиоксимом, в результате которой в щелочной среде в присутствии сильного окислителя, например брома, образуется окрашенное в красный цвет комплексное соединение диметилглиоксимат никеля.

Необходимые реактивы

1. Концентрированная азотная кислота ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$).
2. Лимонная кислота, водный раствор с массовой долей кислоты 5%.
3. Бромная вода, насыщенный раствор.
4. Раствор аммиака, 1:1.
5. Диметилглиоксим, спиртовой раствор с массовой долей диметилглиоксима 1%.

К 5 мл исследуемой пробы в стаканчик добавляют 20 мл дистиллированной воды и 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор кипятят в течение 1 мин и к охлажденной пробе добавляют 5 мл раствора лимонной кислоты и 8 мл бромной воды. Бромная вода является окислителем и добавляется для перевода Ni^{2+} в Ni^{3+} . Далее в пробу по каплям (!) вводят раствор аммиака до исчезновения окраски свободного брома, после чего добавляется еще 1 мл раствора аммиака.

В пробу вносят 0,5 мл спиртового раствора диметилглиоксима, переносят раствор в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. После тщательного перемешивания пробу фотометрируют с зеленым светофильтром; фотометрирование выполняется в кювете с рабочей длиной 50 мм; отсчет делений производится по красной шкале светопоглощения левого барабана. Концентрацию никеля находят с помощью калибровочного графика.

По данным, полученным в ходе опыта, найдите концентрацию иона никеля Ni^{2+} в исходном растворе (c_1) и в растворе после осаждения гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (c_2).

Для определения значения c_2 найдите:

- а) концентрацию никеля, отвечающую калибровочному графику, — а, моль/л;

б) концентрацию никеля в фильтрате до его разбавления — b , моль/л; $b = a/20$ (так как 5 мл фильтрата поместили в мерную колбу на 100 мл, т.е. разбавили фильтрат в 20 раз);

в) концентрацию никеля в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ после осаждения из него $\text{Ni}(\text{OH})_2$, т.е. концентрацию ионов Ni^{2+} над твердой фазой гидроксида никеля: $c_2 = b/5$ (так как 20 мл исходного раствора — после осаждения из него гидроксида никеля — разбавили в 5 раз в мерной колбе на 100 мл).

Рассчитайте, во сколько раз уменьшилась концентрация ионов никеля в растворе после осаждения из него гидроксида: c_1/c_2 .

РАБОТА 16. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

(Учебники: 1990, § VII.1, VII.4; 1998, § 9.1)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с окислительно-восстановительными свойствами металлов, неметаллов и их соединений; освоение методики составления уравнений окислительно-восстановительных процессов; методов расчета и измерения редокс-потенциалов.

Реакции, протекание которых связано со смещением или полным переходом электронов от одних атомов или ионов к другим, называют окислительно-восстановительными. Число электронов, смещенных от атома (иона) данного элемента или к атому (иону) данного элемента в соединении, называют степенью окисления. Степень окисления может быть положительной (электроны смещены от атома или иона) и отрицательной (электроны смещены к атому или иону).

Процесс отдачи электронов, т.е. повышения степени окисления элемента, называют окислением, а вещества, отдающие электроны, восстановителями. К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы которых характеризуются невысокой электроотрицательностью (металлы, водород, углерод), некоторые анионы (Cl^- , S^{2-} , SO_3^{2-} и др.), катионы, у которых степень окисления может возрастать (Fe^{2+} , Sn^{2+} и др.), некоторые соединения углерода (углеводороды, оксид углерода), азота (азотоводороды), бора (бороводороды) и др.

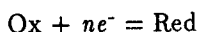
Процесс присоединения электронов, т.е. понижение степени окисления, называют восстановлением, а вещества, принимающие электроны, называют окислителями. К типичным окислителям относятся простые вещества, атомы которых характеризуются высокой электроотрицательностью (элементы VI и VII групп главных подгрупп), катионы с высокой степенью окисления (Pb^{+4} , Cr^{+6} , Ge^{+4}), анионы, в которых электроположительный элемент имеет высокую степень окисления (NO_3^{+5} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{+6}$, MnO_4^{+7} и др.), высшие оксиды, а также пероксиды.

Окислительно-восстановительные реакции — это одновременно протекающие процессы окисления и восстановления. Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой разные вещества, называют межмолекулярными. Если окислителями и восстановителями служат атомы или ионы одной и той же молекулы, то такие реакции называют внутримолекулярными.

Направление окислительно-восстановительных реакций определяется вторым законом термодинамики. Если процесс протекает при изобарно-изотермических условиях, то прямая реакция возможна при условии, что энергия Гиббса ее ниже нуля: $\Delta G < 0$.

Окислительно-восстановительную способность вещества определяет окислительно-восстановительный потенциал реакции (редокс-потенциал). Окислительная способность веществ тем выше, чем больше положительное значение окислительно-восстановительного потенциала реакции.

В общем виде обратимую электрохимическую реакцию окисления — восстановления можно записать уравнением



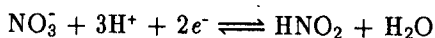
где Ox — окисленная форма веществ; Red — восстановленная форма веществ. Уравнение окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{Ox/Red}}$) для этой реакции имеет вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где $E_{\text{Ox/Red}}^0$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; a_{Ox} , a_{Red} — активности соответственно окисленной и восстановленной форм веществ.

В случае, если в окислительно-восстановительных реакциях

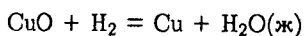
участвуют ионы водорода или гидроксида, потенциалы этих реакций зависят от pH, например, для реакции



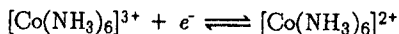
$$\begin{aligned} E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} &= E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{NO}_3^-} a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{HNO}_2}} = \\ &= E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{HNO}_2}} - \frac{3 \cdot 2,3RT}{2F} \text{pH}. \end{aligned}$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Определите степень окисления серы в соединениях: H_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_3 , H_2SO_4 .
2. Приведите примеры межмолекулярных и внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций.
3. Определите, возможно ли протекание реакции в прямом направлении при 298 К:

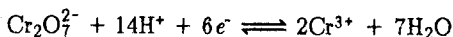


4. От каких факторов зависит окислительно-восстановительный потенциал? Напишите уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала какой-либо реакции.
5. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой зависит от pH среды, напишите уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала этой реакции.
6. Какими способами можно определить направление окислительно-восстановительных реакций?
7. Напишите уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала реакции



Рассчитайте значения потенциала при 298 К для случаев, когда активности окисленной и восстановленной форм вещества равны (моль/л): 0,01 и 1,0; 0,01 и 0,1; 1,0 и 0,01. *Ответ:* 0,04; 0,10 и 0,28 В.

8. Напишите уравнение для расчета потенциала реакции



Рассчитайте значения потенциала этой системы при 298 К для случаев, когда активности ионов водорода равны (моль/л): 10^{-2} ; 10^{-6} ; 10^{-10} . *Ответ:* 1,09; 0,50; -0,06 В.

О П Ы Т 1. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

В три пробирки налейте по 2—3 мл 0,1 М раствора $H_2SO_4^*$. В одну пробирку внесите магний или цинк, во вторую — железо, в третью — медь.

Запишите наблюдения, составьте уравнения происходящих реакций и объясните результаты опыта.

О П Ы Т 2**. ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

а) *Восстановление перманганата калия сульфитом натрия.* В три пробирки налейте по 3 мл раствора перманганата калия. В первую пробирку прилейте 2 мл 1 М раствора H_2SO_4 , во вторую — 2 мл H_2O , в третью — 2 мл 2 М раствора КОН.

В каждую пробирку добавьте по 3 мл раствора сульфита натрия.

Запишите наблюдения, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и объясните результаты опыта. Учтите, что фиолетовая окраска характерна для ионов MnO_4^- , слабо-розовая — для ионов Mn^{2+} , зеленая — для ионов MnO_4^{2-} , бурый цвет имеют осадки MnO_2 и $Mn(OH)_2$.

б) *Окисление Fe(II) до Fe(III) в кислой и щелочной среде.*

1. К свежеприготовленному раствору $FeSO_4$ (полученному растворением взятых в избытке опилок железа в разбавленной H_2SO_4) прилейте раствор NaOH. Что наблюдается? Что происходит после взаимодействия полученного осадка с кислородом воздуха? Составьте уравнение реакции и объясните результаты опыта.

2. К свежеприготовленному раствору $FeSO_4$ добавьте 2 мл 1 М раствора H_2SO_4 и несколько капель бромной воды. В пробирку добавьте 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Запишите наблюдения, составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции и объясните результаты опыта.

* При проведении опыта полумикрометодом в пробирку наливайте по 2—3 капли соответствующих растворов.

** Опыт может быть проведен как макрометодом, так и полумикрометодом.

О П Ы Т 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИТРИТ-ИОНА NO_2^- (ПОЛУМИКРОМЕТОД)

1. К подкисленному раствору иодида калия (под тягой) добавьте несколько капель раствора NaNO_2 и несколько капель раствора крахмала. Что наблюдается?

2. К подкисленному раствору KMnO_4 добавьте до обесцвечивания раствор NaNO_2 . Запишите наблюдения.

Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций. Объясните, какова функция NaNO_2 в опытах 1 и 2?

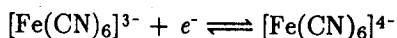
О П Ы Т 4. РЕАКЦИЯ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Кристаллик иода обработайте небольшим количеством 2 М раствора NaOH при слабом нагревании. Полученный раствор подкислите.

Запишите наблюдения, составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции, учитывая, что образуется иодат и иодид натрия.

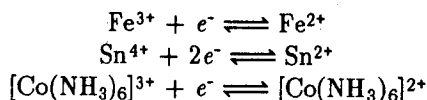
О П Ы Т 5. ЗАВИСИМОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКИСЛЕННОЙ И ВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМ ВЕЩЕСТВА

В данном опыте предлагается измерить редокс-потенциал системы



в зависимости от концентрации ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (окисленная форма) и ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (восстановленная форма).

Аналогичный опыт может быть проведен и для других окислительно-восстановительных систем, например:



Методику измерения и схему установки см. § 5 Введения.

Соберите установку (см. рис. 15). Если в качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный или каломельный электрод,

то сосуды 3 и 5 и электролитические ключи 4 и 6 заполняют насыщенным раствором KCl.

В три стакана вместимостью 50 мл отмерьте из бюретки по 5 мл растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ в следующих соотношениях: в первый — 5 мл 0,1 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и 5 мл 0,1 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$; во второй — 5 мл 0,1 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и 5 мл 0,01 раствора $K_3[Fe(CN)_6]$; в третий — 5 мл 0,01 М раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и 5 мл 0,1 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$.

Измерьте последовательно ЭДС и определите редокс-потенциалы окислительно-восстановительных систем во всех трех стаканах (см. рис. 15, стакан 8). Для этого опустите в стакан платиновый электрод с прижатым к нему кончиком электролитического ключа 6, а в сосуд 3 с насыщенным раствором KCl опустите электрод сравнения. Соедините сосуды 8, 5 и 3 электролитическими ключами, заполненными насыщенным раствором KCl.

Измерьте ЭДС на катодном вольтметре или pH-метре согласно инструкции по работе с этими приборами. Для установления равновесия измеряйте ЭДС через 3–5 мин после включения прибора.

Перед каждым замером платиновый электрод промойте дистиллированной водой и просушите фильтровальной бумагой.

Рассчитайте концентрацию потенциалопределяющих ионов (окисленной и восстановленной формы), учитывая, что раствор каждой соли при смешении разбавляется вдвое.

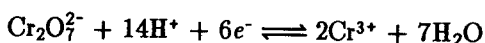
Рассчитайте редокс-потенциал систем для различного соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм, используя справочные данные для стандартных потенциалов (см. приложение XI) и принимая, что активности ионов равны их концентрациям. По измеренной ЭДС определите экспериментальное значение редокс-потенциала. Потенциал электрода сравнения найдите в приложении XII. Результаты расчета и опыта запишите в таблицу:

Номер изме- рения	Концентрация, моль/л			ЭДС _{изм} мВ	Потенциал электрода, мВ		Относи- тельная ошибка, %
	K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₃ [Fe(CN) ₆]	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ [Fe(CN) ₆] ³⁻		E _{расч}	E _{эксп}	
1	0,1	0,1					
2	0,1	0,01					
3	0,01	0,1					

Сделайте вывод о характере зависимости редокс-потенциала от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

О П Ы Т 6. ЗАВИСИМОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНА H^+

В опыте изучается влияние рН раствора на окислительно-восстановительный потенциал системы



Соберите установку (см. рис. 15).

В три стакана вместимостью 50 мл отмерьте из бюретки по 5 мл 0,01 М раствора $K_2Cr_2O_7$ и 5 мл 0,005 М раствора $Cr_2(SO_4)_3$. В первый стакан отмерьте из бюретки 10 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 , во второй стакан — 10 мл 1,0 М раствора H_2SO_4 , в третий — 10 мл 2 М раствора H_2SO_4 .

Проведите измерения редокс-потенциалов систем в трех стаканах по методике, изложенной в опыте 5.

Рассчитайте концентрацию потенциалопределяющих ионов в измеряемой системе (моль/л) и концентрации ионов водорода в каждом стакане (моль/л).

Приведите уравнения для расчета редокс-потенциала изучаемой системы, рассчитайте значения потенциалов, используя справочные данные о стандартных потенциалах (см. приложение XI), принимая активности ионов равными их концентрациям.

Результаты расчета и опыта внесите в таблицу:

Номер стакана	Концентрация, моль/л		$[H^+]$, моль/л	ЭДС _{изм.} мВ	Потенциал элект- рона, мВ		Относитель- тельная ошибка, %
	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}			$E_{\text{эксп}}$	$E_{\text{расч}}$	

Постройте график зависимости редокс-потенциала изучаемой системы от концентрации ионов водорода.

РАБОТА 17. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ (ЭДС) И НАПРЯЖЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Учебники: 1990, § VII.2—VII.4; примеры расчетов гл. VII;
1998, § 9.2—9.4)

Ц е л ь р а б о т ы — овладение
методикой измерения ЭДС и напряжения
гальванических элементов и изучение
зависимости напряжения от concentra-
ции потенциалопределяющих ионов, рН
раствора и плотности тока.

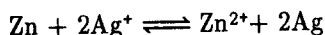
Если в гальваническом элементе протекает суммарная электрод-
ная реакция



то ЭДС (E_3) этого элемента описывается уравнением

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b a_D^d}{a_L^l a_M^m},$$

где E_3^0 — стандартная ЭДС; a_B , a_D , a_L и a_M — активности реагирую-
щих веществ и продуктов реакции. Например, для реакции



$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Ag}}^2}.$$

Так как активности твердых цинка и серебра принимаются
равными единице, то уравнение упрощается:

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

Стандартную ЭДС гальванического элемента можно рассчитать
либо по известным значениям стандартной энергии Гиббса реакции

$$E_3^0 = -\Delta G^0 / nF,$$

либо по разности стандартных равновесных потенциалов электрода

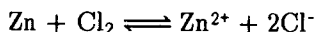
$$E_3^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0.$$

Воспользовавшись вторым способом, получим

$$E_3^0 = 0,80 \text{ В} - (-0,76) \text{ В} = 1,56 \text{ В}.$$

Зная стандартное значение ЭДС (потенциала) и активности ионов, можно рассчитать ЭДС элемента (равновесный потенциал).

Если в токообразующих реакциях участвуют газообразные вещества, то ЭДС элемента зависит от парциальных давлений этих веществ. Например, ЭДС элемента, в котором протекает реакция



определяют по уравнению

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2},$$

где p_{Cl_2} — парциальное давление хлора.

Напряжение гальванического элемента меньше ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь:

$$U = E_3 - IR - \Delta E_3,$$

где I — ток; R — омическое сопротивление; ΔE_3 — поляризация элемента, равная сумме поляризаций катода и анода.

С увеличением плотности тока возрастают поляризация и омическое падение напряжения. Таким образом, при увеличении плотности тока напряжение элемента падает. Кривая зависимости напряжения элемента от силы или плотности тока получила название вольтамперной кривой. По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением Нернста ЭДС элемента уменьшается. Кроме того, возрастает поляризация элемента. Поэтому при разряде элемента напряжение его постепенно падает. Кривая изменения напряжения во времени в процессе разряда называется разрядной кривой элемента.

Контрольные вопросы и задачи

1. Как устроен гальванический элемент?
2. Какое уравнение выражает связь между термодинамическими функциями реакции и ЭДС гальванических элементов?

3. Как устроен стандартный водородный электрод?

4. Какие факторы влияют на потенциал металлического электрода?

5. Какие факторы влияют на потенциал газовых электродов?

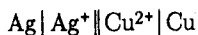
6. Как измерить ЭДС гальванического элемента?

7. От каких факторов зависит напряжение гальванического элемента?

8. Рассчитайте стандартную ЭДС гальванического элемента $Pb|Pb^{2+}||Zn^{2+}|Zn$ по известным значениям стандартных потенциалов электродов (см. приложение X).

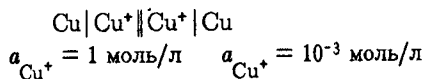
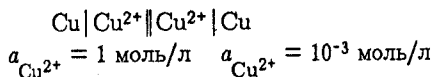
С учетом полученного значения стандартной ЭДС элемента определите стандартное значение энергии Гиббса, протекающей в элементе реакции. Определите энергию Гиббса из термодинамических данных (см. приложение V) и сравните обе величины.

9. Рассчитайте равновесный потенциал медного и серебряного электродов при $a_{Cu^{2+}} = a_{Ag^+} = 0,01$ моль/л и ЭДС элемента, составленного из этих электродов:



Ответ: 0,28; 0,68; 0,4 В.

10. Рассчитайте равновесные потенциалы двух медных электродов, у которых активности ионов меди Cu^{2+} соответственно равны 1,0 и 10^{-3} моль/л. Определите ЭДС следующих элементов:



Ответ: 0,34; 0,26; 0,09; 0,16 В.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭДС И НАПРЯЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТА

а) Измерение ЭДС элемента. Методику измерения ЭДС см. § 5 Введения, схема установки приведена на рис. 14.

Гальванические элементы собирают из двух металлических электродов, помещенных либо в два колена Н-образного сосуда с разделительной диафрагмой (рис. 22, а), либо в два отдельных стакана, соединенных электролитическим ключом, который пред-

ставляет собой изогнутую стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия (рис. 22, б).

Соберите гальванический элемент, для этого подготовьте две электродные системы, состоящие из металлов, погруженных в растворы собственных солей. Конкретные металлы (Zn, Cd, Fe, Cu, Pb, Sn, Ni или др.) для элемента выберите по указанию преподавателя. Сосуды

для растворов предварительно вымойте проточной водой под краном, ополосните раствором соли соответствующего металла и залейте этот раствор на $\frac{2}{3}$ их объема. Металлические стержни или пластинки тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном и погрузите в сосуды с раствором соли.

Проследите, чтобы места спая металлической пластины с проводником не касались раствора.

Включите ключом 3 (см. рис. 14) измерительную цепь схемы. Запишите показания катодного вольтметра 7 в случае использования схемы 14, б. При использовании схемы 14, а скомпенсируйте с помощью потенциометра 4 измеряемую ЭДС и при нулевом положении гальванометра 2 запишите показания вольтметра, которые в момент компенсации близки к значению ЭДС.

1. Запишите уравнения электродных и токообразующей реакции.

2. По уравнению Нернста рассчитайте величины равновесных потенциалов электродов, использованных в элементе. Примите, что активность ионов равна концентрации.

3. Рассчитайте ЭДС и сравните ее с экспериментальным значением.

Рассчитайте стандартную ЭДС элемента.

4. Используя измеренную величину ЭДС, определите энергию Гиббса токообразующей реакции и стандартную энергию Гиббса. Определите стандартную энергию Гиббса по термодинамическим данным и сравните ее с расчетной.

б) *Напряжение элемента.* Измерение напряжения проводится на установке, изображенной на рис. 14 (см. § 5 Введения). Установка имеет амперметр для прямого измерения тока в цепи, проходящего

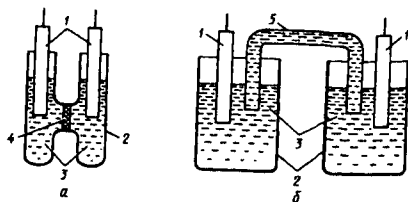


Рис. 22. Электролитические ячейки с диафрагмой (а) или с электролитическим ключом (б):

1 - электроды; 2 - сосуд; 3 - растворы электролита; 4 - диафрагма; 5 - электролитический ключ

через измеряемый элемент, вольтметр для прямого измерения напряжения на клеммах элемента и сопротивление для регулирования тока в цепи.

Соберите элемент и определите его ЭДС (см. опыт 1а). После измерения ЭДС разомкните ключ 3 (см. рис. 14). С помощью вольтметра определите напряжение элемента с разомкнутой внешней цепью (измерение 1).

Ключом 1 замкните внешнюю (поляризующую) цепь. Постепенно повышайте плотность тока до тех пор, пока напряжение элемента не приблизится к нулю. Снимите еще 4—5 показаний в течение 15 мин.

Результаты опыта запишите в таблицу:

Номер измерения	Плотность тока, A/m^2 , или ток, А	Напряжение элемента, В
1		
2		
3		

По данным таблицы постройте кривую зависимости напряжения элемента от плотности тока (вольтамперную кривую). Объясните, почему напряжение элемента не равно ЭДС и уменьшается при повышении плотности тока.

О П Ы Т 2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭДС И НАПРЯЖЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Соберите медно-цинковый элемент (элемент Даниэля-Якоби) по методике, описанной в предыдущем опыте. Залейте в сосуды растворы $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ заданной концентрации. Рассчитайте равновесные потенциалы электродов и ЭДС элемента. Активности ионов меди и цинка примите равными их концентрациям.

Определите напряжение элемента по методике, описанной в опыте 1б. Опыт проведите три раза, меняя концентрацию одного из растворов.

Результаты расчета и измерений запишите в таблицу:

Концентрация растворов, моль/л		Равновесные потенциалы электродов, мВ		ЭДС элемента, мВ	Напряжение элемента, мВ
CuSO ₄	ZnSO ₄	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{P}}$	$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{P}}$		

По полученным данным постройте графики зависимости ЭДС и напряжения от концентрации (активности) ионов*. Составьте схему элемента, уравнения электродных и токообразующей реакций.

Объясните влияние концентрации ионов на ЭДС и напряжение элемента, а также на разность значений ЭДС и напряжения элемента.

О П Ы Т 3. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Концентрационный гальванический элемент — элемент, у которого оба электрода имеют одинаковую природу, но различные концентрации ионов в растворе. Так как ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов катода и анода, то при одинаковых стандартных потенциалах ЭДС элемента зависит лишь от соотношения активностей ионов:

$$E_{\text{э}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}^{\text{I}}}{a_{\text{Me}^{n+}}^{\text{II}}},$$

где $a_{\text{Me}^{n+}}^{\text{I}}$ и $a_{\text{Me}^{n+}}^{\text{II}}$ — активности ионов металла у электродов I и II.

Определение ЭДС и напряжения в данном опыте проводится на установке, схема которой приведена на рис. 15.

Соберите гальванический элемент (см. рис. 22, а, б). Оба электрода в данном опыте имеют одинаковую природу, но различные концентрации ионов в растворе. Конкретные значения концентраций растворов выясните у преподавателя.

* При построении графика воспользуйтесь данными других студентов.

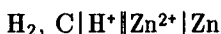
Определите ЭДС и напряжение элемента при разомкнутой внешней цепи (см. опыт 1). Напишите уравнения электродных реакций. Рассчитайте ЭДС элемента (активности ионов примите равными концентрациям) и сравните с экспериментальной величиной.

Результаты опыта внесите в таблицу:

Концентрация раствора, моль/л		Равновесный потенциал, мВ		ЭДС элемента, мВ		Напряжение элемента, мВ
электрод I	электрод II	электрод I	электрод II	экспериментальная	расчетная	

О П Ы Т 4. ЭЛЕМЕНТ С ГАЗОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

В качестве объекта изучения в данном опыте используют водородно-цинковый элемент



Цинковый электрод представляет собой цинковую пластину (или стержень), опущенную в раствор сульфата цинка. Водородный электрод состоит из нерастворимого проводника первого рода (платина, графит и др.), погруженного в раствор кислоты и контактирующего с газообразным водородом, который выделяется при работе элемента.

Соберите элемент согласно рис. 22, а или 22, б. Приготовьте три раствора сульфата цинка и серной кислоты:

1. ZnSO_4 1 М + H_2SO_4 0,01 М
2. ZnSO_4 1 М + H_2SO_4 0,1 М
3. ZnSO_4 1 М + H_2SO_4 1,0 М

Залейте раствор 1 в оба сосуда (колена) элемента. В один сосуд погрузите цинковый, а в другой — графитовый стержень.

Определите ЭДС и напряжение при разомкнутой цепи элемента по методике, описанной в опытах 1 а, б. Повторите опыт с растворами 2 и 3.

Результаты опытов запишите в таблицу:

Состав электролита	Равновесный потенциал, мВ		ЭДС элемента, мВ		Напряжение элемента, мВ
	Zn-элект- рода	H ₂ -элект- рода	расчет- ная	экспери- ментальная	
ZnSO ₄ 1 М					
H ₂ SO ₄ 0,01 М					
ZnSO ₄ 1 М					
H ₂ SO ₄ 0,1 М					
ZnSO ₄ 1 М					
H ₂ SO ₄ 1 М					

1. Запишите уравнения электродных и токообразующей реакций.

2. Рассчитайте равновесные потенциалы электродов, принимая активности ионов равными их концентрациям.

3. Рассчитайте ЭДС и сравните ее с экспериментально измеренной. Объясните причину расхождения между экспериментом и расчетом.

4. Объясните зависимость ЭДС и напряжения от кислотности раствора.

5. Объясните причину расхождения между ЭДС и напряжением элемента при разомкнутой внешней цепи, а также влияние кислотности на разность между ЭДС и напряжением.

РАБОТА 18. ЭЛЕКТРОЛИЗ

(Учебники: 1990, § VII.5, VII.6, примеры расчетов гл. VII;
1998, § 9.6)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с процессами, протекающими на растворимых и нерастворимых электродах при электролизе водных растворов электролитов, с расчетами количества электричества, выхода по току, расхода энергии, а также нахождением зависимости напряжения электролизера от тока или плотности тока.

Электролизом называются процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего

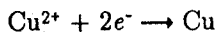
источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Электролиз проводится в электролизерах, основными составными частями которых являются два электрода и ионный проводник (электролит) между ними. На отрицательном электроде электролизера (катоде) происходит процесс восстановления, на положительном электроде (аноде) — процесс окисления. На катоде в первую очередь идут процессы, характеризующиеся наиболее положительным потенциалом, т.е. в первую очередь реагируют сильные окислители. На аноде в первую очередь идут процессы, характеризующиеся наиболее отрицательным потенциалом, т.е. в первую очередь реагируют сильные восстановители. Некоторые аноды при электролизе не растворяются из-за положительного значения их равновесного потенциала или образования на поверхности защитных пленок. Примерами таких анодов могут быть платиновые металлы, графит, титан и тантал. В этом случае происходит электролиз с нерастворимым анодом.

Если потенциалы двух или нескольких электродных реакций равны, то эти реакции протекают на электроде одновременно. При этом прошедшее через электрод электричество расходуется на все эти реакции. Доля количества электричества, расходуемая на превращение одного из веществ (B_j), называется выходом по току этого вещества:

$$B_j (\%) = Q_j 100 / Q,$$

где Q_j — количество электричества, израсходованного на превращение j вещества; Q — общее количество электричества, прошедшего через раствор.

Теоретическое соотношение между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, окисленного или восстановленного на электроде, определяется законом Фарадея, согласно которому при прохождении через электрод одного Фарадея электричества ($1F = 96\,500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$) на нем окисляется или восстанавливается 1 моль эквивалентов вещества. Например, если через электрод проходит $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$ электричества, то теоретически на электроде должен выделиться 1 моль эквивалентов меди (т.е. $63,54/2 = 31,77 \text{ г}$) по реакции



или 1 моль эквивалентов кислорода ($32/4 = 8 \text{ г}$) или $1/4$ моль, т.е. $5,6 \text{ л}$, кислорода по реакции



Напряжение электролизера складывается из разности равновесных потенциалов электродов (ЭДС), поляризации катода и анода ΔE и омического падения в проводниках первого и второго рода $I(r_1 + r_2)$:

$$U = E_0 + \Delta E + I(r_1 + r_2).$$

Контрольные вопросы и ответы

1. Что называют электролизом?
2. Какие факторы влияют на напряжение электролизера?
3. Какова последовательность электродных процессов на катоде электролизера?
4. Какова последовательность электронных процессов на аноде электролизера?
5. В воде растворены соли алюминия, цинка и меди с активностью катионов 1 моль/л, pH раствора 3. Укажите последовательность реакций на катоде.
6. Что такое выход по току и от каких факторов он зависит?
7. Рассмотрите электродные процессы на примерах электролиза водных растворов нитрата натрия и хлорида калия с нерастворимыми анодами.
8. Рассмотрите электродные процессы на примерах электролиза водного раствора сульфата меди: а) с медным; б) с нерастворимым анодом и электролиза водного раствора сульфата цинка а) с цинковым; б) с нерастворимым анодом.
9. Рассчитайте ток в цепи и массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе водного раствора сульфата калия с нерастворимым анодом, если на катоде выделилось 0,224 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Время электролиза 1 ч. *Ответ:* 0,536 А; 0,18 г.
10. Рассчитайте ток в цепи, массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе водного раствора сульфата калия с никелевым анодом, а также выход кислорода по току, если на катоде выделилось 0,448 л водорода, а на аноде — 0,14 л кислорода, измеренных при н.у. Время электролиза 1 ч. *Ответ:* 1,072 А; 0,36 г; 63%.
11. При электролизе водного раствора сульфата цинка с нерастворимым анодом на катоде выделилось 0,56 л водорода, измеренного при н.у. Время электролиза 1 ч, ток 2,68 А. Определите выход по току водорода и цинка. *Ответ:* 50%.
12. При электролизе водного раствора сульфата цинка с нерастворимыми электродами на катоде в течение 2 ч выделилось 0,235 г цинка. Ток в цепи 1,34 А. Рассчитайте выход цинка по току. *Ответ:* 50%.

О П Ы Т 1. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА НАТРИЯ С НЕРАСТВОРИМЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

а) *Процессы на электродах.* В опыте выясняют реакции, протекающие на нерастворимых электродах при прохождении постоянного тока через раствор Na_2SO_4 , и определяют количество прошедшего электричества.

Для определения количества электричества используют как метод прямого определения тока и времени электролиза, так и газометрический метод.

Газометрический метод основан на определении объема выделившихся при электролизе газов. Электролиз проводят в электролизере (рис. 23). Он представляет собой стакан, в который погружены две опрокинутые вверх дном градуированные пробирки (или бюретки 2). Внутрь пробирок введены нерастворимые электроды 3 (графитовые, платиновые и т.п.).

Для проведения опыта получите у лаборанта электролизер, стакан и пробирки которого заполнены раствором сульфата натрия. К раствору Na_2SO_4 добавлен метиловый оранжевый.

Соедините электроды с источником постоянного тока (рис. 24) и запишите время начала опыта. Наблюдайте изменение окраски

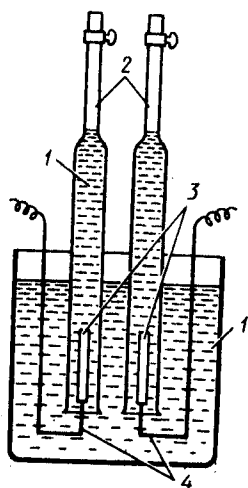


Рис. 23. Схема прибора для электролиза водных растворов электролитов с измерением количества выделяющихся газов:

1 - раствор электролита; 2 - бюретки; 3 - электроды; 4 - проводники первого рода

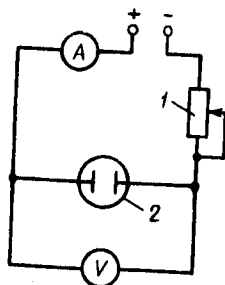


Рис. 24. Электрическая схема установки для изучения электролиза:

1 - сопротивление; 2 - электролизер

индикатора*. Отключите электролизер от источника тока, когда в пробирке со щелочным раствором соберется не менее 4 мл газа. Запишите время окончания опыта.

Определите объемы газов, выделившихся на катоде и аноде.

Используя значения электродных потенциалов, поясните реакции, протекающие на электродах, и запишите их уравнения.

Приведите объем выделившихся газов к нормальным условиям.

Для приведения объема выделившихся газов к нормальным условиям V_n необходимо учесть температуру и давление газа в бюретке (или пробирке). Температуру газа и раствора в бюретке условно принимают равной температуре окружающего воздуха. Давление газа определяют по формуле

$$p = p_{\sigma} - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_h,$$

где p_{σ} — давление, определяемое по барометру, кПа; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление насыщенного водяного пара над раствором, кПа; оно может быть условно равно давлению пара над водой (см. приложение III); p_h — поправка на гидростатическое давление столба жидкости в бюретке, кПа.

Для упрощения пренебрегают растворением выделяющихся газов в растворе.

Объем газа, приведенный к нормальным условиям, равен

$$V_n = \frac{273 p V_1}{(273 + t) 101,3},$$

где p — давление, кПа.

По объему выделившихся газов определите количество электричества, прошедшего через электроды, рассчитайте ток в цепи и массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе.

Объясните, почему изменилась реакция среды у катода и анода. На основании уравнения Нернста и по изменению реакции среды объясните характер изменения потенциала катода и анода в процессе электролиза.

б) *Напряжение электролизера*. В U-образный сосуд (или стеклянный стакан) залейте раствор сульфата натрия. В оба колена погрузите нерастворимые электроды. Соедините электроды с источником постоянного тока (см. рис. 24). Зная площадь электродов,

* Метиловый оранжевый имеет красную окраску в кислой среде, оранжевую — в нейтральной, бледно-желтую — в щелочной.

повышайте ток в цепи в соответствии с плотностью тока, указанной в таблице. При этом измеряйте напряжение. Полученные данные внесите в таблицу:

Ток, А	Плотность тока, А/м ²	Напряжение, В	Ток, А	Плотность тока, А/м ²	Напряжение, В
	0			150	
	50			200	
	75			250	
	100			300	

Постройте график зависимости напряжения от плотности тока. Используя значение электродных потенциалов, обоснуйте электродные процессы и запишите их уравнения. Составьте уравнения суммарной реакции.

Объясните причины изменения электродных потенциалов и напряжения электролизера с увеличением тока.

О П Ы Т 2. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА НАТРИЯ С НИКЕЛЕВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

а) Процессы на электродах. Получите у лаборанта электролизер с раствором Na_2SO_4 и никелевыми электродами. Проведите эксперимент по методике опыта 1а.

При оформлении результатов опыта поясните реакции, протекающие на электродах, и запишите их уравнения.

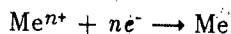
Приведите объем выделившихся газов к нормальным условиям (см. опыт 1а).

По объему выделившегося водорода определите количество электричества, прошедшего через электроды. Рассчитайте ток в цепи, массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе, и выход кислорода по току. Объясните, почему выход кислорода по току не равен 100%.

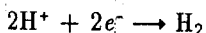
б) Напряжение электролизера. В U-образный сосуд залейте раствор Na_2SO_4 . В оба колена погрузите никелевые электроды. Выполнение опыта и оформление результатов см. опыт 1б.

О П Ы Т 3. ГАЗОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫХОДА МЕТАЛЛА ПО ТОКУ

Выход металла по току определяют газометрическим методом, который применяется в случае, если наряду с электроосаждением металла



на катоде происходит выделение водорода



В процессе электролиза в градуированную бюретку собирают водород и по его объему, приведенному к нормальным условиям (см. опыт 1а), определяют расход электричества на выделение газа. Зная суммарное количество электричества, прошедшего через электролизер, можно по разности определить количество электричества, израсходованное на выделение металла, и затем рассчитать выход металла по току.

Для проведения опыта получите у лаборанта электролизер с опрокинутой вверх дном градуированной бюреткой, внутрь которой введен графитовый электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока. В этот же электролизер погрузите зачищенный и промытый графитовый электрод, укрепите его на перемычке сверху стакана и соедините с положительным полюсом внешнего источника постоянного тока. Электрическую схему опыта см. рис. 24.

В электролизер залейте раствор состава: сульфат цинка 1 моль/л, серная кислота 1 моль/л. Запишите время начала опыта. Продолжительность опыта выберите таким образом, чтобы в пробирке набралось не менее 5—6 мл газа. Отключите электролизер и запишите время окончания опыта. Определите объем выделившегося на катоде газа и приведите его к нормальным условиям (см. описание опыта 1а).

Приведите обоснование электродных процессов и запишите их уравнения. Зная ток и время электролиза, определите общее количество прошедшего электричества. По объему выделившегося газа, приведенному к нормальным условиям, определите количество электричества, израсходованное на выделение газа, а по разности определите количество электричества, пошедшее на получение металла. Определите катодный выход цинка по току и рассмотрите пути его повышения.

О П Ы Т 4. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

На примере катодного осаждения цинка определяют выход цинка по току и расход энергии на единицу массы цинка.

В лабораторный стакан залейте раствор состава: сульфат цинка 1 моль/л; серная кислота 1,0 моль/л.

В стакан опустите два графитовых электрода, укрепленных на крышке (диэлектрик) на расстоянии $0,5 \pm 1$ см друг от друга. Предварительно определите массу катода. Подключите электролизер к источнику постоянного тока (см. рис. 23). Электролиз проводите при плотности тока на электродах 500 А/м^2 в течение 20–30 мин. В процессе электролиза измерьте напряжение на электролизере. Отключив электролизер, удалите электрод из раствора, осушите его фильтровальной бумагой и определите его массу.

Используя электродные потенциалы, приведите обоснование электродных процессов и запишите их уравнения.

Рассчитайте разность равновесных потенциалов цинкового и кислородного электродов и объясните причину отклонения напряжения от этой разности. Определите количество осажденного металла, количество пошедшего электричества и соответствующую ему теоретическую массу выделившегося цинка (m_2). Рассчитайте выход цинка по току.

Результаты опыта сведите в таблицу:

Ток, А	Время электро- лиза, ч	Количес- тво элект- ричества, А·ч	Масса катода, г				Выход цинка по току, %	Напря- жение на электро- лизере, В	Расход энергии, Вт·ч/кг
			до опыта	после опыта	изменение				
					m_1	m_2			

Определите расход энергии на выделение 1 кг цинка.

Расход энергии на электрохимическое получение 1 кг металла вычисляют по уравнению

$$W_m = \frac{10^3 nFU}{MB_j} = \frac{10^3 FU}{M_2 B_j},$$

где F — постоянная Фарадея ($96\,500 \text{ К/моль} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$); U — напряжение на электролизере, В; B_j — выход металла по току, %; $M_2 = M/h$ — молярная масса эквивалентов металла, г/моль; M — молярная масса металла, г/моль; n — изменение степени окисления металла или число электронов, принимаемых ионом металла при электроосаждении.

На основании анализа уравнения укажите пути снижения расхода энергии на получение 1 кг цинка.

О П Ы Т 5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ

В стакан налейте 1 М раствор H_2SO_4 и погрузите медный стержень, содержащий примеси других металлов (состав узнайте у преподавателя). Соедините медный электрод с положительным полюсом внешнего источника постоянного тока (см. рис. 24). В этот же стакан погрузите зачищенный и промытый графитовый стержень* и соедините его с отрицательным полюсом источника постоянного тока (см. рис. 24). Электролиз проведите в течение 20–30 мин при плотности тока $100\text{--}200 \text{ А/м}^2$. Запишите значение напряжения на электролизере.

Рассчитайте потенциалы возможных равновесных электродных процессов и определите реакции, которые протекали на электродах. Объясните механизм электрохимического рафинирования (очистки) меди и причину расхождения между напряжением электролизера и разностью равновесных потенциалов электродов. По уравнению, приведенному в опыте 4, рассчитайте расход энергии на получение 1 кг рафинированной меди (при выходе по току 100%) и укажите пути снижения расхода энергии.

* Медный и графитовый стержни должны быть закреплены на крышке стакана на расстоянии 0,5–1,0 см друг от друга.

РАБОТА 19. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

(Учебники: 1990, § VIII.1—VIII.3; 1998, § 10.1—10.3)

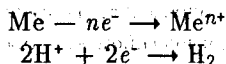
Цель работы — изучение условий возникновения коррозионных микроэлементов, их моделей, а также влияния различных факторов на скорость электрохимической коррозии металлов. В работе изучаются процессы пассивации металлов и активации коррозии.

Коррозией называют разрушение металла в результате химического или электрохимического воздействия окружающей среды. Скорость коррозии выражают либо через потерю массы образца в единицу времени на единицу площади поверхности, либо через уменьшение толщины металла в единицу времени.

По характеру разрушения металла различают равномерную и местную коррозию. Равномерная коррозия распределяется по всей поверхности металла, а местная коррозия сосредоточена на отдельных участках.

По механизму коррозионного процесса различают химическую или электрохимическую коррозию. Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла с окислителем.

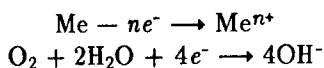
Электрохимическая коррозия возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. В этом случае процесс коррозии является анодным растворением металла под влиянием катодного восстановления окислителя. Наиболее распространенными окислителями в коррозионном процессе являются ионы водорода и молекулы кислорода. Коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с выделением водорода или коррозией с водородной деполяризацией. В наиболее простом виде электродные процессы могут быть представлены уравнениями



Коррозия с выделением водорода возможна, если потенциал водородного электрода положительнее потенциала металла. Скорость коррозии в этом случае определяется скоростью реакции

выделения водорода, зависящей от природы металла и вида поверхности, на которой выделяется водород. Скорость коррозии зависит также от pH и температуры раствора, с которым реагирует металл.

Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода или коррозией с кислородной деполяризацией. В наиболее простом виде электродные процессы могут быть представлены уравнениями



Коррозия с поглощением кислорода возможна, если потенциал кислородного электрода положительнее потенциала металла. Скорость коррозии в этом случае обычно определяется скоростью диффузии кислорода и возрастает при перемешивании раствора и увеличении концентрации растворенного кислорода.

В некоторых случаях скорость коррозии лимитируется анодными реакциями. Обычно это наблюдается у металлов, способных к пассивации, таких, как алюминий, титан, хром, никель, тантал и др. Пассивностью металла называют состояние повышенной коррозионной устойчивости, вызываемое торможением анодного процесса. Пассивация обычно обусловлена образованием на поверхности металла защитных пленок.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют коррозией металлов?
2. Какие виды коррозии вы знаете?
3. В чем отличие электрохимической коррозии от химической?
4. Как можно охарактеризовать скорость электрохимической коррозии?
5. Чем вызвана электрохимическая неоднородность поверхности металла?
6. Каковы причины возникновения коррозионных микрогальванических элементов?
7. Каким образом можно определить возможность протекания коррозии с выделением водорода и с поглощением кислорода?
8. Какие факторы влияют на скорость коррозии с выделением водорода?
9. Как можно замедлить скорость коррозии с поглощением кислорода?
10. Какое явление называют пассивацией металла?

11. Что такое активаторы коррозии?
12. Возможна ли коррозия с выделением водорода в растворе, в котором активность Cu^{2+} равна 10^{-3} моль/л и pH среды равен 3?
13. Возможна ли коррозия железа с выделением водорода в растворе, в котором активность ионов Fe^{2+} равна 10^{-4} моль/л, а pH среды равен 2?
14. Возможна ли коррозия меди с поглощением кислорода на воздухе в растворе, в котором активность Cu^{2+} равна 10^{-4} моль/л, а среда нейтральна?
15. Возможна ли коррозия золота с поглощением кислорода на воздухе в растворе, в котором активность Au^+ равна 10^{-4} моль/л, а среда нейтральна?

О П Ы Т 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ

Вследствие электрохимической неоднородности стали и наличия окислителя у ее поверхности образуются коррозионные микроэлементы. В процессе их работы осуществляется анодное растворение железа. О растворении железа судят по появлению турбулентной среды при взаимодействии Fe^{2+} с индикатором.

Для проведения опыта зачистите стальную пластинку наждачной бумагой, промойте проточной водой и высушите фильтровальной бумагой. Затем положите на пластинку бумажный фильтр, смоченный ферроксилиндикатором*.

Через 2–3 мин опишите изменение цвета фильтровальной бумаги, форму и распределение пятен. Объясните наблюдения и, используя значения потенциалов электродных реакций, запишите уравнения этих реакций.

О П Ы Т 2. КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА В КОНТАКТЕ С УГЛЕРОДОМ

Заполните U-образную трубку на $1/2$ объема 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой стальные и графитовые стержни. В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3–4 капли раствора

* Состав ферроксилиндикатора: $100 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ г NaCl} + 0,1 \text{ г K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{несколько капель фенолфталеина}$.

$K_3[Fe(CN)_6]$, во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3—4 капли фенолфталеина.

Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение U_1 . Отключите вольтметр, замкните внешнюю цепь медным проводником и наблюдайте за работой элемента, а также изменением окраски раствора в катодном и анодном пространствах.

Запишите уравнение анодного процесса и значение стандартного потенциала электрода. Объясните причину изменения окраски раствора у анода.

Рассчитайте потенциалы возможных катодных процессов с учетом рН среды в начале опыта, принимая давление газов равным атмосферному.

Напишите уравнение процессов, протекающих на катоде, и объясните причину изменения окраски раствора у катода.

Запишите суммарное уравнение коррозионного процесса и схему коррозионного элемента.

Через 20—30 мин после начала опыта, не встряхивая электродов, вновь замкните внешнюю цепь через микровольтметр и запишите новое показание прибора (U_2). Объясните причину уменьшения напряжения.

Не размыкая внешней цепи, добавьте в катодную зону несколько капель раствора пероксида водорода H_2O_2 . Запишите показания прибора (U_3). Объясните причину катодной деполяризации.

О П Ы Т 3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОНТАКТИРУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

В опыте изучается коррозия стали в паре с различными металлами. В первой части опыта железо находится в паре с никелем или медью, во второй части опыта — в паре со свинцом или кадмием.

В U-образную трубку залейте на $1/2$ объема 0,1 М раствор H_2SO_4 . Металлические пластины тщательно зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой. В одно колено трубки поместите стальную пластинку, во второе — никелевую (или медную). С помощью милливольтметра определите напряжение элемента. Повторите опыт с кадмиевой или свинцовой пластинкой.

При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение реакции. Приведите схему коррозионного элемента.

Рассчитайте потенциал катодной реакции и объясните влияние природы использованных металлов на скорость коррозии и напряжение коррозионного элемента.

О П Ы Т 4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕТАЛЛА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

В три стакана, заполненных 0,1 М раствором H_2SO_4 , погрузите опрокинутые вверх дном градуированные пробирки или бюретки, заполненные тем же раствором. В стаканы под пробирки поместите по кусочку цинка разной степени чистоты: а) цинк высокой чистоты; б) цинк, содержащий примеси металлов, на которых перенапряжение водорода невысоко; в) цинк, содержащий примеси металлов, на которых перенапряжение водорода высокое.

Следите за скоростью выделения водорода в пробирках, записывая в течение 30 мин показания шкалы через каждые 5 мин.

При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодной, катодной и суммарной реакций и приведите схемы коррозионных микроэлементов.

Объясните причину различной скорости выделения газов и соответственно скорости коррозии металла.

О П Ы Т 5. ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛА

а) *Поведение пассивного и активного металла в растворе хлорида натрия.* Для активации железа стальную пластинку обрабатывают 0,5 М раствором соляной кислоты, для пассивации — дымящей азотной кислотой.

Заполните U-образную стеклянную трубку 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой графитовый и стальной стержни (пластинки). Затем стальной стержень погрузите на 2—3 мин в 0,5 М раствор соляной кислоты и промойте проточной водой. В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3—4 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3—4 капли фенолфталеина. Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение. Отключите милливольтметр, замкните внешнюю цепь медным или алюминиевым проводником и наблюдайте за изменением окраски раствора в катодном и анодном пространствах вследствие работы элемента.

Вынув стальной стержень, промойте его проточной водой, погрузите на 2—3 мин в дымящую азотную кислоту (плотность 1,5 г/см³) и промойте проточной водой. **Обработка в кислоте проводится под тягой!** Вылейте раствор из U-образного сосуда и замените его свежим раствором с такими же индикаторами, как и в первой части опыта. Погрузите стальной и графитовый стержни в трубку и повторите наблюдения.

При оформлении результатов опыта запишите возможные анодные процессы на стальном стержне в U-образной трубке и причину изменения окраски раствора у анода. Объясните разницу коррозионного поведения стального стержня в сосуде после обработки разбавленной соляной и концентрированной азотной кислотами;

определите потенциалы возможных катодных процессов с учетом рН среды в начале опыта, принимая давление газов равным атмосферному (см. учебник 1990, рис. VII.4). Запишите уравнения процессов, протекающих на катоде, и причину изменения окраски раствора у катода.

Объясните разное поведение катода в паре с активированным и пассивированным железом;

запишите суммарное уравнение коррозионного процесса и приведите схему коррозионного элемента. Объясните причину различия напряжения элемента в первой и второй частях опыта.

б) *Поведение активного и пассивного металла в растворе кислоты.* Стальную пластинку (или гвоздь) очистите наждачной бумагой и опустите в 0,1 М раствор H₂SO₄. Запишите наблюдения в журнал.

В другую пробирку налейте (1/2 объема) дымящую азотную кислоту (плотность 1,5 г/см³), перенесите в нее пластинку из первой пробирки на 2—3 мин. **Обработка в кислоте проводится под тягой!** Затем снова перенесите эту пластинку в первую пробирку. Запишите, как изменилась скорость коррозии, оценив ее по количеству выделяющихся пузырьков газа в единицу времени.

Напишите уравнения анодных и катодных реакций, протекающих при коррозии железа в серной кислоте. Объясните механизм влияния обработки железа в концентрированной азотной кислоте на скорость коррозии железа.

О П Ы Т 6. АКТИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ХЛОРА

В две пробирки налейте (1/2 объема) раствор сульфата меди, подкисленный серной кислотой. В одну из пробирок добавьте хлорид натрия. Затем в обе пробирки поместите алюминиевую

проволоку. Наблюдайте, в какой из пробирок интенсивнее выделяется газ.

Запишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов, приведите схему коррозионного элемента. Объясните механизм влияния ионов хлора на скорость реакции.

РАБОТА 20. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

(Учебники: 1990, § VIII.4; 1998, § 10.4)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с наиболее важными методами защиты металлов от коррозии.

Коррозию можно затормозить пассивацией и изменением потенциала металла, уменьшением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла. Выбор способа защиты определяется условиями работы металлов и экономической целесообразностью.

Коррозионные свойства металла можно изменить путем легирования, т.е. введения в состав сплава компонента, который обеспечивает снижение скорости или даже предотвращение коррозии. Обычно в состав сплавов вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла, т.е. образование на его поверхности защитных пленок. К числу таких компонентов относятся хром, никель, титан, вольфрам и др.

К эффективному способу снижения скорости коррозии металла относится нанесение на металл защитных покрытий. В качестве защитных используются металлические, оксидные, силикатные, лакокрасочные и другие покрытия. Механизм их действия основан на изоляции металла от окислителя.

Различают катодные и анодные металлические покрытия. Если потенциал металла покрытия отрицательнее потенциала защищаемого металла, то при коррозии происходит растворение металла покрытия, а основной металл не разрушается. Такие покрытия называют анодными, например цинковое покрытие железа. Если потенциал металла покрытия положительнее потенциала основного металла, то в случае нарушения сплошности покрытия (наличия пор, трещин) может корродировать основной металл. Такие покрытия называют катодными, например медное покрытие железа.

Скорость коррозии можно снизить путем торможения анодных

или катодных реакций за счет изменения потенциала этих реакций; такой способ защиты металла называют электрохимическим. К электрохимическим методам защиты относят протекторный, катодный и анодный. При присоединении к защищаемой металлической конструкции протектора, т.е. какого-либо металла, имеющего более отрицательный потенциал, происходит коррозия протектора, а основной металл сохраняется. Катодный метод защиты заключается в подключении защищаемого изделия к отрицательному полюсу внешнего источника тока. В этом случае на защищаемом изделии выделяется водород. При анодном методе защищаемое изделие подключают к положительному полюсу внешнего источника тока, при этом происходит пассивация защищаемого металла.

Коррозию можно замедлить, воздействуя на коррозионную среду: уменьшая концентрацию окислителя или вводя специальные ингибиторы.

Контрольные вопросы

1. Как можно снизить скорость коррозии металлов?
2. Какие защитные покрытия вам известны и какими методами их получают?
3. Что такое анодные и катодные защитные покрытия?
4. На чем основана электрохимическая защита металлов и какие разновидности этой защиты вам известны?
5. В чем заключается сущность катодной защиты металлов?
6. Что такое протекторная защита металлов?
7. Как изменяют коррозионную среду для снижения скорости коррозионного процесса?
8. Какие вещества называют ингибиторами коррозии?

О П Ы Т 1. ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА

В качестве легирующих добавок к железу применяют никель и хром (никель и хром входят в состав нержавеющей стали).

В две пробирки налейте ($1/2$ объема) воды и добавьте 2—4 мл раствора H_2SO_4 и 2—4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите зачищенную наждачной бумагой и промытую проточной водой стальную пластинку, во вторую пробирку — пластинку из нержавеющей стали (незачищенную). Отметьте изменение цвета

раствора через 5 мин и количество выделяющихся пузырьков газа в единицу времени.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов, предварительно рассчитав их потенциалы (рН раствора 1, активность ионов железа 10^{-3} моль/л). Приведите схему коррозионного процесса. Объясните причину различного поведения пластинок в растворе кислоты.

О П Ы Т 2. АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

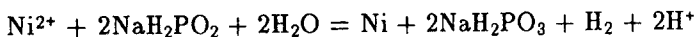
В две пробирки налейте ($1/2$ объема) воды и добавьте по 1–2 мл H_2SO_4 и по 2–4 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую — луженого железа. Через 5 мин отметьте изменение цвета раствора в пробирках.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов и приведите схемы работы коррозионных элементов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным и какое — катодным.

Вылейте растворы из пробирок; полоски оцинкованного и луженого железа хорошо промойте под краном проточной водой и продолжайте опыт с раствором щелочи. Наблюдения запишите и объясните так же, как в случае с кислым раствором.

О П Ы Т 3. ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Химическое никелирование — это окислительно-восстановительная реакция взаимодействия ионов никеля (окислителя) с восстановителем (гипофосфитом натрия NaH_2PO_2 , гидразином N_2H_4 , боргидридом натрия NaBH_4), в результате которой на поверхности металла образуется слой никеля. В данном опыте изучают химическое восстановление никеля гипофосфитом натрия:



Наряду с восстановлением никеля идет выделение газообразного водорода.

Раствор для химического никелирования содержит кроме соли никеля и восстановителя лиганд, например глицин $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Состав раствора (г/л): ацетат никеля 15, гипофосфит натрия 30, глицин 15; рН раствора 4,7–5,5. Опыт проводится при 97–98°C на песчаной бане или в термостате.

Получите у лаборанта термостойкий стакан на 250 мл и раствор для химического никелирования, залейте раствор в стакан и поставьте его нагревать. Зачистите стальной образец и погрузите его в раствор для никелирования, прикрепив к крышке стакана. Никелирование проводите в течение 30 мин, после чего промойте образец. Опишите изменение его внешнего вида после никелирования, а затем проведите коррозионное испытание его по способу, описанному в опыте 1. Для сравнения проведите коррозионное испытание стального образца, который не подвергался никелированию.

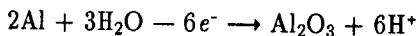
Объясните процессы, происходящие при химическом никелировании.

Приведите схему коррозии образцов и объясните причину их разного поведения в растворе кислоты.

О П Ы Т 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ (АНОДИРОВАНИЕ) АЛЮМИНИЯ

Электрохимическое оксидирование алюминия заключается в его анодной обработке в растворе серной, фосфорной, хромовой или щавелевой кислот.

Реакция анодного окисления алюминия может быть представлена уравнением



Так как оксид алюминия является диэлектриком, то образование его сплошной пленки на аноде должно привести к прекращению процесса оксидирования. Однако благодаря пористой структуре образующегося оксида можно получить достаточно толстый слой оксида (500 мкм). При обработке анодированных образцов в растворах хроматов, дихроматов или других пассиваторов происходит адсорбция последних, гидратация пленки и закрытие пор, поэтому такая обработка улучшает коррозионную стойкость алюминия. Если в раствор для обработки ввести краситель, то оксидный слой можно окрасить. Опыт проводится в электролизере объемом 100—300 мл, представляющем собой либо лабораторный стакан, либо U-образную трубку, либо сосуд другой формы. Электролизер подключается к источнику постоянного тока с напряжением не менее 12—15 В (см. рис. 24).

В электролизер налейте 2 М раствор H_2SO_4 .

Алюминиевую пластинку или деталь обезжирьте в ацетоне (бензине, уайт-спирите или другом органическом растворителе) и промойте проточной водой. Алюминиевую пластинку используйте в качестве анода, а в качестве катода — свинец. Погрузите электроды в раствор серной кислоты на 5—7 см, проверьте электрические контакты и подключите электролизер к источнику постоянного тока. Пропускайте ток при анодной плотности 100—200 А/м². (**Опыт проводится под тягой!**)

Через 20 мин отключите электролизер от источника тока, снимите алюминиевую пластинку, промойте проточной водой и опишите ее внешний вид. По указанию преподавателя приготовьте раствор анилинового красителя (см. табл.). Опустите оксидированную пластинку в приготовленный раствор на 5—10 мин, после чего промойте в холодной воде и высушите фильтровальной бумагой.

Сравните коррозионную стойкость алюминия, анодированного без пропитки, анодированного с пропиткой красителем и необработанного, погружая их в раствор CuSO₄, подкисленный серной кислотой и содержащий хлорид натрия.

Составы водных растворов для окрашивания анодированного алюминия

Цвет пленки	Состав раствора	Температура раствора, °С
Черный	Анилиновый черный краситель для шерсти + анилиновый черный «ФФ» (массовая доля красителей по 0,5%)	80-90
Синий	Анилиновый голубой (массовая доля красителя 1%)	20-25
Желтый	Анилиновый желтый (массовая доля красителя 1%)	20-25
Красный	Анилиновый красный (массовая доля красителя 1%)	20-25
«Под золото»	Краситель оранжевый марки «2Ж» 0,1 г/л, кислотный черный марки «М» 0,01 г/л, сода кальцинированная 0,05 г/л	60

При необходимости окрашенную пленку с алюминия можно удалить, погрузив его в концентрированный раствор HNO₃ с массовой долей кислоты 50% (**под тягой!**).

При оформлении результатов опыта: а) запишите уравнение анодных и катодных процессов, происходящих в электролизере; б) опишите свойства оксидной пленки алюминия; в) объясните, как и почему изменились коррозионные свойства алюминия в результате обработки.

О П Ы Т 5. ОКСИДИРОВАНИЕ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Химическое оксидирование магния и его сплавов осуществляется при обработке поверхности металла окислителями, в результате которой образуется оксид магния. Оксидирование повышает коррозионную стойкость магния и его сплавов. В качестве окислителей обычно используют дихромат калия или оксид хрома(VI):

- а) оксид хрома CrO_3 200 г/л, температура обработки 50–60°С;
- б) дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30–50 г/л; квасцы алюмокалиевые $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — 12 г/л; уксусная кислота CH_3COOH (60%-ная) 5–8 мл/л; pH раствора 3, 5; температура 20–30°С

В лабораторный стакан на 250 мл залейте раствор для оксидирования. В случае применения первого раствора нагрейте стакан с раствором в термостате или водяной бане до 50–60°С. Магниевую пластинку (или пластинку сплава магния) обезжирьте (в ацетоне, бензине, уайт-спирите или другом органическом растворителе) и промойте проточной водой. Загрузите магниевый образец в стакан с раствором окислителя на 10 мин. Затем промойте водой и опишите внешний вид образца. Сравните коррозионную стойкость оксидированного и необработанного магния, опустив его в раствор CuSO_4 , подкисленный серной кислотой и содержащий хлорид натрия. Как и почему изменились коррозионные свойства магния в результате обработки?

О П Ы Т 6. КАТОДНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛА

В два небольших стеклянных стакана налейте ($1/2$ объема) 0,5 н. раствор хлорида натрия и добавьте по 3–5 капель $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В один стакан поместите зачищенный и промытый железный стержень; в другой — такой же железный стержень, закрепленный в панельке вместе с угольным стержнем. Железный электрод соедините с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а угольный — с положительным. Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнения анодного и катодного процессов, протекающих в первом и втором случаях.

О П Ы Т 7. ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛА

а) *Протекторная защита свинца.* В две пробирки налейте ($1/2$ объема) 0,4 М раствора уксусной кислоты и добавьте в каждую несколько капель раствора иодида калия. В одну пробирку поместите полоску свинца, в другую — такую же полоску свинца, но в контакте с цинком. Наблюдайте, в какой из пробирок быстрее появится желтое окрашивание.

Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения анодного и катодного процессов и приведите схемы коррозионных элементов.

б) *Протекторная защита стали.* В две пробирки налейте ($1/2$ объема) 0,1 М раствор серной кислоты и по 2—4 капли $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите стальную полоску, в другую — такую же полоску стали, но в контакте с цинком.

Запишите ваши наблюдения и объясните их, написав уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы коррозионных элементов в обоих случаях.

О П Ы Т 8. ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

В две пробирки налейте ($1/2$ объема) 0,1 М раствора серной кислоты и поместите в каждую пробирку полоску железа (или железные стружки). В одну пробирку добавьте уротропин или другой ингибитор.

Наблюдения запишите и объясните. Приведите уравнения катодных и анодных процессов.

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

РАБОТА 21. ЭЛЕМЕНТЫ-МЕТАЛЛЫ I И II ГРУПП ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

(Учебники: 1990, § IX.4; 1998, § II.5)

Целью работы является изучение химических свойств элементов металлов I и II групп главных подгрупп и их некоторых соединений.

Опыты выполняют полумикрометодом.

В главных подгруппах I и II групп периодической системы расположены s-элементы, относящиеся в свободном состоянии к типичным металлам.

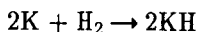
Металлы I группы главной подгруппы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций — так называемые щелочные металлы, принадлежат к числу наиболее активных в химическом отношении элементов.

Большие радиусы атомов этих элементов, низкие ионизационные потенциалы свидетельствуют о слабой связи с ядром единственного s-электрона внешнего уровня атома элемента. Этим обусловлена резко выраженная восстановительная активность всех щелочных металлов. Степень окисления их во всех соединениях +1.

Все щелочные металлы энергично соединяются с кислородом, галогенами, серой, вытесняют водород из воды



и восстанавливают даже атомы водорода



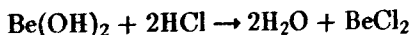
Металлы II группы главной подгруппы — бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий.

Их (кроме бериллия и магния) называют щелочно-земельными металлами.

На внешнем уровне атомов этих элементов имеется по два спаренных s -электрона, которые при возбуждении атомов разъединяются и обуславливают валентность этих элементов, равную двум. Степень окисления этих металлов во всех соединениях +2. Для перевода s -электрона на p -подуровень требуется энергия, поэтому металлы II группы главной подгруппы менее активны, чем щелочные металлы; радиусы их атомов несколько меньше, а ионизационные потенциалы выше.

При комнатной температуре бериллий и магний на воздухе достаточно устойчивы, остальные металлы активно окисляются кислородом воздуха. При высоких температурах все рассматриваемые металлы взаимодействуют с галогенами, серой, водородом и др.

Бериллий заметно отличается по свойствам от других металлов этой подгруппы: у него значительно меньшая восстановительная способность; его гидроксид проявляет амфотерный характер:



Контрольные вопросы

1. Напишите электронные формулы атомов элементов-металлов I и II групп главных подгрупп. Какова валентность этих элементов в невозбужденном и возбужденном состояниях?

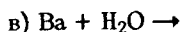
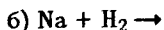
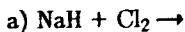
2. Как изменяются восстановительные свойства элементов I и II групп главных подгрупп в периоде (слева направо) и в подгруппе (сверху вниз)? С чем это связано?

3. Составьте уравнения реакций взаимодействия натрия и магния с кислородом, водородом, хлором, водой.

4. Составьте уравнения реакции получения гидроксида бериллия и бария.

5. Какими свойствами обладают гидроксиды бериллия и бария? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

6. Допишите уравнения реакций и укажите окислитель и восстановитель:



О П Ы Т 2. СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ

а) *Взаимодействие магния с водой.* Кусочек ленты магния (1—2 см), хорошо очищенный от оксида наждачной бумагой, опустите в цилиндрическую пробирку с 6—7 каплями дистиллированной воды. Пробирку закрепите в штативе и, отметив отсутствие реакции при комнатной температуре, нагрейте пробирку на небольшом пламени горелки. Что наблюдается?

Дайте пробирке остыть и прибавьте к полученному раствору 2—3 капли спиртового раствора фенолфталеина. Как изменилась окраска раствора? Какие ионы получены при взаимодействии воды с магнием? Какой газ при этом выделяется? Напишите уравнение реакции.

б) *Взаимодействие магния с разбавленными кислотами.* В две пробирки поместите порошок магния (на кончике микрошпателя) и добавьте в каждую пробирку по 3—5 капель растворов кислот: в первую — соляной, во вторую — серной. Что происходит с магнием? Какой газ выделяется? Напишите уравнения протекающих реакций.

в) *Взаимодействие магния с диоксидом углерода.* Ленту магния (3—5 см) очистите наждачной бумагой, затем, держа тигельными щипцами, зажгите в пламени горелки и опустите в химический стакан на 50 мл, наполненный заранее диоксидом углерода из аппарата Киппа. Наблюдайте горение магния в диоксиде углерода. Какие продукты реакции получают? Напишите уравнение реакции взаимодействия магния с диоксидом углерода.

О П Ы Т 3. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

В две пробирки внесите по 2—3 капли раствора хлорида магния и такой же объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Опишите свои наблюдения.

В одну из пробирок внесите несколько капель раствора сильной кислоты, в другую — избыток раствора щелочи. В обеих ли пробирках растворился осадок? Каков химический характер гидроксида магния? Составьте уравнения реакций получения гидроксида магния и взаимодействия его с кислотой.

О П Ы Т 4. КАРБОНАТЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Налейте в пробирки по 3—5 капель растворов солей кальция, стронция и бария. Добавьте в каждую пробирку несколько капель

раствора соды. Испытайте отношение полученных карбонатов к соляной кислоте (2 н. раствор).

Напишите уравнения реакций получения карбонатов и их растворения в соляной кислоте.

РАБОТА 22. ЭЛЕМЕНТЫ III—VII ГРУПП ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

(Учебники: 1990, § IX.5—IX.7; 1998, § 11.6)

Цель работы - изучение свойств элементов III-VII групп главных подгрупп* и некоторых их соединений.

Опыты выполняются полумикрометодом.

В главных подгруппах III—VII групп периодической системы элементов расположены p -элементы (кроме водорода, относящегося к s -элементам), среди которых в свободном состоянии есть металлы и неметаллы.

В периодах слева направо в атомах заполняется p -подуровень от p^1 до p^5 . Валентными являются не только p -электроны, но и s -электроны внешнего уровня. Их сумма соответствует номеру группы, в которой расположен элемент, и высшей степени окисления. Исключение составляют кислород и фтор, максимальная степень окисления которых -2 и -1 соответственно.

С увеличением числа электронов на внешнем уровне атомов уменьшается восстановительная способность атомов и усиливается их окислительная активность (увеличивается ионизационный потенциал, сродство к электрону, электроотрицательность).

В подгруппах сверху вниз у p -элементов заметно усиливаются восстановительные свойства.

Оксиды и гидроксиды неметаллов проявляют кислотные свойства. Свойства оксидов и гидроксидов металлов связаны с валентным состоянием металла: с ростом валентности усиливаются кислотные свойства.

Например, оксид свинца PbO — амфотерный оксид с преобладанием основных свойств, а диоксид свинца PbO_2 — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств.

Окислительно-восстановительные свойства соединений рассмат-

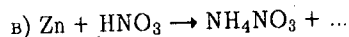
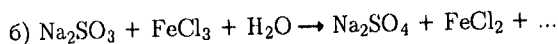
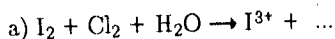
* Свойства алюминия рассматриваются в работе 25.

риваемых элементов также связаны с валентным состоянием элемента: чем выше положительная степень окисления, тем больше окислительная активность соединения.

Например, соединение серы(4+) — сернистая кислота H_2SO_3 — хороший восстановитель; соединение серы(6+) — серная кислота H_2SO_4 (концентрированная) — сильнейший окислитель.

Контрольные вопросы

1. Напишите электронные формулы атомов элементов 3-го периода III—VII групп. Какую валентность в невозбужденном и возбужденном состояниях проявляют эти элементы?
2. Напишите уравнение реакции получения ортоборной кислоты.
3. Напишите уравнения реакций, протекающих при пропускании диоксида углерода через раствор известковой воды.
4. Напишите уравнение реакции растворения кремния в щелочах.
5. Какую реакцию среды имеют водные растворы Na_2SnO_2 и $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$? Напишите уравнения реакций гидролиза данных солей.
6. Напишите уравнение реакции получения $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Какими свойствами обладает этот гидроксид?
7. Может ли аммиак быть: а) окислителем; б) восстановителем? Почему? Составьте соответствующие уравнения реакций.
8. Составьте уравнения реакций взаимодействия нитрита натрия в кислой среде: а) с перманганатом калия; б) с иодидом калия.
- В каком из этих случаев нитрит натрия является окислителем, в каком — восстановителем?
9. Чем отличается действие разбавленной азотной кислоты на металлы от действия соляной и разбавленной серной кислот?
10. Укажите окислительные и восстановительные свойства сероводорода при его взаимодействии с другими веществами. Ответ подтвердите уравнениями реакций.
11. Дайте характеристику окислительно-восстановительных свойств серной и сернистой кислот.
12. Дайте сравнительную характеристику химических свойств галогенов, указав: а) строение их атомов; б) проявляемые каждым из них валентности; в) формулы водородных соединений.
13. Как меняются окислительно-восстановительные свойства галогенов с увеличением их порядкового номера?
14. Допишите следующие уравнения, подберите к ним коэффициенты и укажите, что является восстановителем и окислителем в реакции:



О П Ы Т 1. ОРТОБОРНАЯ КИСЛОТА, ЕЕ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

а) Получение ортоборной кислоты из тетрабората натрия (буры). В пробирку с 5—6 каплями горячего насыщенного раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ добавьте 2—3 капли концентрированной серной кислоты. Отметьте выпадение кристаллов ортоборной кислоты.

Напишите уравнение реакции получения H_3BO_3 , учитывая, что в реакции участвует вода.

б) Разложение ортоборной кислоты. Внесите в тигель немного (на кончике микрошпателя) ортоборной кислоты и нагрейте его через асбестовую сетку на электрической плитке или горелке. Над тиглем подержите колбу с холодной водой. Почему на холодных стенках колбы появились капли воды? Перенесите тигель тигельными щипцами на фарфоровый треугольник, положенный на кольцо штатива, и нагрейте его более сильно до прекращения выделения паров воды и образования стекловидной массы — борного ангидрида. Напишите уравнение реакции.

О П Ы Т 2. ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И РАСТВОРЕНИЕ ЕГО В ВОДЕ

Соберите прибор, как указано на рис. 10. Микроколбу 2 укрепите вертикально в штативе, положите в нее 3—4 маленьких кусочка мрамора, внесите 5—8 капель воды и 10—12 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закройте колбу пробкой с газоотводной трубкой 3, конец которой опустите в приготовленную заранее пробирку 1 с нейтральным раствором лакмуса. Отметьте изменение окраски лакмуса.

Напишите уравнение реакции получения диоксида углерода и растворения его в воде.

О П Ы Т 3. СОЛИ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

а) Получение карбоната и гидрокарбоната кальция. В коническую пробирку до половины ее объема налейте известковой воды.

Приготовьте прибор для получения диоксида углерода (см. рис. 10). Выделяющийся диоксид углерода пропускайте через раствор известковой воды до выпадения осадка карбоната кальция. Продолжайте пропускать диоксид углерода до получения прозрачного раствора — образования растворимого гидрокарбоната кальция. Полученный раствор слегка нагрейте. Наблюдайте выпадение осадка карбоната кальция.

Напишите уравнения всех происходящих реакций.

б) *Получение малорастворимых карбонатов бария и стронция.* В две пробирки внесите по 4—6 капель раствора карбоната натрия и добавьте по 4—6 капель: в одну — раствора соли бария, в другую — стронция. Отметьте выпадение осадков и их цвет.

К осадкам карбоната бария и стронция добавьте по несколько капель 2 М раствора уксусной кислоты. Наблюдайте растворение осадков.

Напишите уравнения всех происходящих реакций.

О П Ы Т 4. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

В пробирку с раствором силиката натрия пропустите ток диоксида углерода (см. рис. 10). Наблюдайте образование осадка кремниевой кислоты. Напишите уравнение реакции.

О П Ы Т 5. ПОЛУЧЕНИЕ СВИНЦА ИЗ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Налейте в две пробирки по 5—6 капель раствора соли свинца и опустите в одну пластинку цинка, во вторую — хорошо очищенную пластинку алюминия. Отметьте появление кристаллов свинца на поверхности металлов.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

О П Ы Т 6. ОТНОШЕНИЕ СВИНЦА К РАЗБАВЛЕННЫМ КИСЛОТАМ

В три цилиндрические пробирки положите по кусочку свинца и прилейте по 5—7 капель 2 М растворов кислот: в одну — соляной, во вторую — серной, в третью — азотной. Что наблюдается? Нагрейте пробирки на маленьком пламени горелки. Во всех ли пробирках идет реакция? По охлаждении растворов добавьте к ним по 2—3 капли раствора иодида калия — реактива на ион свинца Pb^{2+} . В какой из пробирок выпал желтый осадок иодида свинца?

На основании опыта сделайте вывод, в какой кислоте растворяется свинец. Какой газ при этом выделяется? Напишите уравнения реакций растворения свинца в кислоте и получения иодида свинца.

О П Ы Т 7. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АММИАКА

В пробирку внесите 3—4 капли перманганата калия и 3—5 капель раствора аммиака (с массовой долей NH_3 25%). Смесь слегка подогрейте. Что произошло с окраской раствора? Напишите уравнение соответствующей реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а осадок представляет собой диоксид марганца MnO_2 .

О П Ы Т 8. РЕАКЦИЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНА АММОНИЯ В РАСТВОРЕ

Очень чувствительным реактивом на ион NH_4^+ является реактив Несслера. Он представляет собой щелочной раствор комплексного соединения ртути $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и образует с ионом аммония красно-бурый осадок состава $\text{NH}_2\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В пробирку внесите 4—5 капель реактива Несслера и одну каплю раствора соли аммония. Наблюдайте образование красно-бурого осадка.

О П Ы Т 9. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

а) *Взаимодействие разбавленной азотной кислоты с медью и оловом. (Опыт проводить под тягой!)* В две пробирки внесите по 3—4 капли разбавленной азотной кислоты (плотность $1,12 \text{ г/см}^3$). В одну из пробирок опустите кусочек медной стружки, в другую — кусочек олова. В обоих случаях реакция идет с образованием главным образом бесцветного газа NO и нитратов олова(II) и меди(II).

Напишите уравнения реакции взаимодействия разбавленной азотной кислоты с оловом и медью.

б) *Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с медью и оловом.* В две пробирки поместите по маленькому кусочку меди и олова. Прибавьте к ним по 3—5 капель концентрированной азотной кислоты. Осторожно подогрейте обе пробирки.

Отметьте свои наблюдения и напишите соответствующие уравнения реакций, считая, что при нагревании в обоих случаях азотная кислота восстанавливается до NO_2 .

О П Ы Т 10. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

В четыре пробирки внесите по 3—5 капель растворов солей: кальция, кадмия, марганца(II) и свинца(II). К каждому раствору добавьте по 2—3 капли раствора сульфида аммония (или натрия). Отметьте свои наблюдения, указав цвет осадков. К осадкам прибавьте по 3—5 капель раствора азотной кислоты.

Напишите уравнения реакций получения сульфидов и растворения их в кислоте. Какие сульфиды не растворились в азотной кислоте?

О П Ы Т 11. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ

а) *Окисление сульфида натрия.* Внесите в пробирку 4—6 капель раствора сульфида натрия, 3—4 капли серной кислоты и несколько кристаллов сульфита натрия. Размешайте стеклянной палочкой содержимое пробирки для скорейшего растворения сульфита натрия.

Отметьте изменение окраски и напишите уравнение реакции.

О П Ы Т 12. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С МЕТАЛЛАМИ

а) *Действие разбавленной серной кислоты на медь, железо и магний.* В три пробирки с 1 М раствором серной кислоты (5—8 капель) опустите: в первую — стружку меди, во вторую (на кончике микрошпателя) — порошок восстановленного железа, в третью — немного порошка магния. Во всех ли пробирках идет реакция? Как можно объяснить различие во взаимодействии взятых металлов с разбавленной серной кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

б) *Взаимодействие концентрированной серной кислоты с медью.* В стакан внесите немного медных опилок и 5—6 капель концентрированной серной кислоты. Стакан поставьте на кольцо штатива, подложив асбестовую сетку, и осторожно нагревайте. Влажную синюю лакмусовую бумагу подержите пинцетом над стаканом. По изменению цвета лакмусовой бумаги определите, какой газ выделяется.

Отставьте горелку, дайте стакану охладиться, после чего внесите

в него 8—10 капель дистиллированной воды. Какую окраску имеет раствор? Напишите уравнение реакции.

а) *Взаимодействие концентрированной серной кислоты с цинком.* В цилиндрическую пробирку поместите (на кончике микрошпателя) порошок цинка и добавьте 5—6 капель концентрированной серной кислоты. Пробирку укрепите в штативе и нагрейте на очень маленьком пламени горелки. Отметив появление в пробирке пузырьков сероводорода, подержите над ней пинцетом фильтровальную бумагу, пропитанную раствором соли свинца. Как изменился цвет бумаги?

Напишите уравнения соответствующих реакций.

О П Ы Т 13. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

а) *Окисление иодида калия.* Поместите в пробирку три капли раствора иодида калия и одну каплю раствора серной кислоты. Добавьте одну каплю раствора пероксида водорода с массовой долей H_2O_2 , равной 3%. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

б) *Восстановление перманганата калия.* Поместите в пробирку 2—4 капли раствора перманганата калия и одну каплю 1 М H_2SO_4 . Добавьте 1—2 капли раствора пероксида водорода с массовой долей H_2O_2 , равной 3%. Как изменился цвет раствора? Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции.

О П Ы Т 14. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СВОБОДНЫХ ГАЛОГЕНОВ

а) *Сравнение окислительной активности свободных галогенов.* В три пробирки внесите по 3—5 капель растворов: в первую — бромид калия, в две другие — иодида калия. Во все пробирки добавьте по 2—4 капли бензола или бензина.

В две пробирки с растворами бромида и иодида калия добавьте по 2—4 капли хлорной воды, в третью пробирку с раствором иодида калия — бромной воды. Содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой. Палочку каждый раз тщательно промывайте водой и вытирайте фильтровальной бумагой.

По окраске бензольного кольца определите, какой галоген выделяется в свободном состоянии в каждом случае. Напишите уравнения реакций взаимного вытеснения галогенов. Укажите окислитель

и восстановитель в каждом случае. Как меняется окислительная способность галогенов от хлора к иоду? Сравните ваш вывод со значением окислительно-восстановительных потенциалов (см. приложение XI).

б) *Окисление магния или цинка бромом.* Внесите в пробирку 3–5 капель бромной воды и немного порошка магния или цинка. Перемешайте стеклянной палочкой. Отметьте обесцвечивание бромной воды и укажите причину этого явления. Напишите соответствующее уравнение реакции.

в) *Окисление сероводорода галогенами.* В три пробирки поместите по 5–6 капель: в первую — хлорной воды, во вторую — бромной и в третью — иодной. В каждую пробирку добавьте по 5–6 капель свежеприготовленной сероводородной воды до исчезновения окраски бромной и иодной воды. Наблюдайте помутнение растворов во всех пробирках. Чем это вызвано? Напишите соответствующие уравнения реакций.

О П Ы Т 15. РЕАКЦИЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ

а) *Получение галогенидов серебра.* В три пробирки поместите по 3–4 капли растворов солей натрия: в одну — хлорида, в другую — бромида, в третью — иодида. В каждую пробирку добавьте несколько капель раствора нитрата серебра до выпадения осадков.

Напишите уравнения реакций и укажите цвета осадков хлорида, бромида и иодида серебра.

б) *Отношение галогенидов серебра к азотной кислоте и аммиаку.* Каждый осадок, полученный в опыте 15 а, разделите на две пробирки и прилейте в одну из них 1–2 капли 2 М раствора азотной кислоты, в другую — раствор аммиака с массовой долей NH_3 , равной 25%. Что наблюдается в каждом случае? Сделайте вывод об отношении галогенидов серебра к азотной кислоте и аммиаку.

Напишите уравнение растворения хлорида серебра в аммиаке, учитывая, что реакция сопровождается образованием комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Используя значения произведений растворимости галогенидов серебра (см. приложение XIII), объясните неполную растворимость в аммиаке бромида серебра и практическую нерастворимость иодида серебра.

О П Ы Т 16. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИПОХЛОРИТОВ

а) *Окисление дигидроксида железа гипохлоритом натрия.* Поместите в пробирку 2–3 кристаллика сульфата аммония-железа(II) —

соли Мора — $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2–3 капли дистиллированной воды. Встряхните пробирку, чтобы кристаллы растворились, и добавьте к раствору 2–4 капли гидроксида натрия. Отметьте цвет осадка. Какое вещество выпало в осадок в результате взаимодействия сульфата железа(II) с гидроксидом натрия. Прибавьте к осадку 3–5 капель раствора гипохлорита натрия NaOCl . Встряхните пробирку. Как изменился цвет осадка?

Напишите уравнение реакции, учитывая, что гипохлорит восстанавливается в хлорид и в реакции участвует вода.

б) *Окисление соли свинца гипохлоритом кальция.* Поместите в пробирку 3–5 капель раствора ацетата свинца и сухого гипохлорит-хлорида кальция CaOCl_2 (белильная, или хлорная, известь). Пробирку нагрейте. Отметьте образование осадка диоксида свинца и его цвет.

Напишите соответствующее уравнение реакции.

О П Ы Т 17. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИОДАТОВ

В пробирку поместите 2–3 капли раствора иодида калия и 1–2 капли 1 М раствора серной кислоты. Смесь размешайте стеклянной палочкой и добавляйте к ней по каплям раствор иодата калия до появления бурой окраски иода.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что как иодат-, так и иодид-ионы переходят в свободный иод.

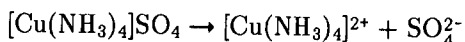
Р А Б О Т А 23. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. КОНСТАНТА НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСОВ

(Учебники: 1990, § X.1–X.5; 1998, § 3.3, 8.6)

Ц е л ь р а б о т ы - изучение явления комплексобразования, свойств различных комплексов; проведение измерений и расчет констант нестойкости.

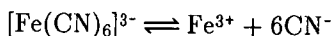
Сложные химические соединения, получившие название комплексных, состоят из внутренней (координационной) и внешней сферы. Внутренняя сфера получила название комплекса. Например, в комплексном соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ комплексом (внутренней сферой) является ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а внешней сферой — ион SO_4^{2-} .

Комплексное соединение в растворе диссоциирует на комплекс и внешнюю сферу:



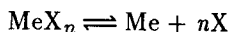
Комплексы бывают катионные $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анионные $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и нейтральные $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Комплекс имеет центральный атом — комплексообразователь (в указанных примерах Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni), вокруг которого координируются молекулы или ионы-лиганды (в приведенных примерах NH_3 , CN^- , CO).

Комплексы в растворе ведут себя как слабые электролиты, диссоциируют не полностью, например:



Важнейшей характеристикой комплексов, определяющей их устойчивость, является константа нестойкости. Для определения константы нестойкости в данной работе используют метод измерения потенциала электрода в растворе, содержащем комплексы, основанный на существовании связи между константой нестойкости комплексных ионов металла и потенциалом металлического электрода в растворе, содержащем комплексные соединения.

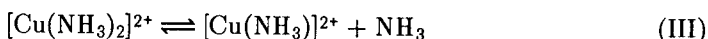
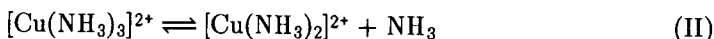
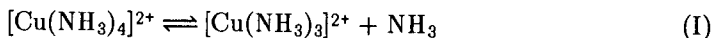
Если диссоциацию комплекса в общем виде представить уравнением



то константа нестойкости комплекса

$$K_n = \frac{a_{\text{Me}} a_{\text{X}}^n}{a_{\text{MeX}_n}} \quad (1)$$

Диссоциация комплексов идет по ступеням с последовательным отщеплением лигандов, например:



Произведение констант диссоциации по ступеням равно константе нестойкости комплекса (см. приложение XIV):

$$K_n = K_d^I K_d^{II} K_d^{III} K_d^{IV} \quad (2)$$

Из уравнений (I)—(IV) следует, что в растворе могут присутствовать продукты промежуточной диссоциации комплекса, однако при избытке лиганда равновесие реакции сдвигается в левую сторону и в растворе в основном присутствует недиссоциированный комплекс.

Из уравнения (1) видно, что активность ионов металла в растворе комплекса зависит от константы нестойкости и концентрации комплекса, а также от концентрации лиганда. Уравнение (1) можно записать в виде

$$a_{Me} = K_n \frac{a_{MeX_n}}{a_X^n} \quad (3)$$

Активность ионов металла влияет на равновесный потенциал этого металла:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (4)$$

где $E_{Me^{n+}/Me}^0$ — стандартный потенциал металла.

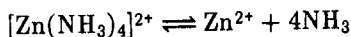
Измерив равновесный потенциал металла в растворе комплекса, можно рассчитать активность ионов металла в этом растворе, а при известных значениях активности недиссоциированного комплекса a_{MeX_n} и лиганда a_X — также и константу нестойкости.

Подставив уравнение (3) в уравнение (4), получим

$$\begin{aligned} E_{Me^{n+}/Me} &= E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[K_n \frac{a_{MeX_n}}{a_X^n} \right] = \\ &= E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln K_n + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{MeX_n}}{a_X^n}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $E_{Me^{n+}/Me}$ — равновесный потенциал металла в растворе его комплекса MeX_n .

Например, в растворе аммиаката цинка устанавливается равновесие



Равновесный потенциал цинка в растворе этого комплекса описывается уравнением

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{H}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}{a_{\text{NH}_3}^4}.$$

По уравнению (5) можно рассчитать равновесный потенциал металла в растворе комплекса, если известны константа нестойкости комплекса и активности комплекса и лиганда.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют комплексом? Какие виды комплексов вы знаете?
2. Что такое комплексообразователь?
3. Что такое лиганд? Какие виды лигандов вы знаете?
4. Что называют координационным числом комплексообразователя?
5. Как происходит электролитическая диссоциация комплексного соединения? Покажите на конкретном примере.
6. Что называют константой нестойкости комплекса? Приведите пример.
7. Как связан равновесный потенциал металла с константой нестойкости комплекса этого металла? Напишите уравнение равновесного потенциала меди в растворе тетрааминмеди.
8. Рассчитайте равновесный потенциал цинка в растворе аммиаката цинка, принимая активности комплекса и свободных лигандов равными единице и используя приложение XIV. *Ответ:* — 1,04 В.
9. Рассчитайте равновесный потенциал серебра в растворе его цианистого комплекса, принимая активности иона комплекса и лиганда равными 1,0 моль/л и используя приложение XIV. *Ответ:* 0,495 В.

О П Ы Т 1. ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА КОНТАКТНОЕ ВЫТЕСНЕНИЕ МЕДИ МЕТАЛЛАМИ ИЗ РАСТВОРОВ ЕЕ СОЛЕЙ

При погружении металла в раствор, содержащий ионы другого металла, потенциал которого положительнее потенциала погружаемого металла, происходит контактное вытеснение металла из раствора. Например, при погружении железа в раствор, содержащий ионы серебра, происходит контактное вытеснение серебра, которое осаждается на поверхности железа, а ионы железа переходят в раствор:



Так как потенциал металла в растворах его комплекса существенно

отличается от потенциала металла в растворе без лигандов (или, точнее, в растворе аквакомплекса), то наличие лигандов в растворе влияет на контактное вытеснение металлов.

Приготовьте растворы следующих составов:

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,25 моль/л + H_2SO_4 , 0,1 моль/л;

2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 моль/л + NH_4OH , 0,5 моль/л.

Приготовьте две пробирки, в одну из них налейте на $\frac{2}{3}$ раствор 1, в другую — раствор 2.

Зачистите наждачной бумагой остальные полоски (стержни или проволоку) и промойте их проточной водой. Опустите в пробирки с растворами 1 и 2 по одной полоске. Через 5 мин выньте образцы и опишите, как изменился их внешний вид. Затем образец, вынутый из пробирки с раствором 1, поместите на 5 мин в пробирку с раствором 2 и отметьте, как изменился его внешний вид.

При оформлении результатов опыта:

а) рассчитайте равновесный потенциал меди в растворе 1, принимая активность ионов меди равной концентрации, и сравните этот потенциал со стандартным потенциалом железа. Запишите уравнение реакции, протекающей на поверхности стального образца при погружении его в раствор 1;

б) запишите уравнение реакции, протекающей при приливании NH_4OH к раствору CuSO_4 , и рассчитайте концентрацию комплекса и свободного лиганда, пренебрегая изменением концентрации лиганда и комплекса при диссоциации последнего;

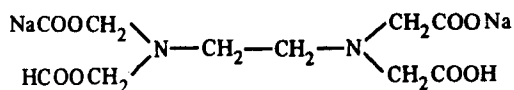
в) рассчитайте равновесный потенциал меди в растворе 2, принимая активности ионов и молекул равными их концентрациям;

г) объясните причину различного поведения стали в растворах 1 и 2;

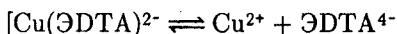
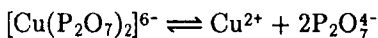
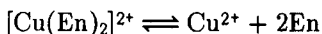
д) объясните, какая реакция и почему происходит при погружении в раствор 2 стального образца, вынутого из раствора 1.

О П Ы Т 2. ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Опыты проводят с водным раствором сульфата меди, содержащим в качестве лигандов этилендиамин (сокращенно En) $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, пирогосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или Na-соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА или комплексон):



С указанными лигандами медь образует комплексы, диссоциация которых отвечает уравнениям:



Потенциалы меди в растворах комплексов можно определить по уравнению 5 (константы нестойкости комплексов см. в приложении XIV).

Приготовьте растворы состава*:

- 1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,2 моль/л;
- 2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 моль/л + En, 0,4 моль/л;
- 3) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 моль/л + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,4 моль/л;
- 4) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 моль/л + ЭДТА, 0,2 моль/л.

Соберите установку для измерения потенциала (см. рис. 15).

Залейте раствор 1 в сосуд 8, погрузите в него медные пластинки или стержни, предварительно зачищенные наждачной бумагой и промытые водой. Измерьте электродный потенциал (см. § 3 Введения, работу 16) и запишите его значение. Затем отсоедините изучаемый электрод от цепи, промойте его водой. Проведите аналогичные эксперименты с растворами 2, 3 и 4, каждый раз промывая (проточной водой) сосуд 8.

Рассчитайте равновесные потенциалы электродов в изучаемых растворах и сравните результаты расчета и эксперимента. Заполните таблицу:

* Опыт можно проводить с цинковыми или кадмиевыми электродами, заменив в растворах 1—4 сульфат меди на сульфат цинка или кадмия.

Раствор	Константа нестойкости комплекса	Концентрация, моль/л		Потенциал электрода, В	
		комплекса	свободного лиганда	измеренный	рассчитанный

О П Ы Т 3. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Свойства комплексов лежат в основе работы концентрационных элементов, у которых один электрод погружен в раствор обычной соли металла (хлорида или сульфата), а другой — в водный раствор комплексной соли этого же металла.

Приготовьте растворы состава*:

1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 моль/л;

2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 моль/л + En , 0,4 моль/л.

Залейте указанные растворы в стаканы ($1/2$ объема) гальванического элемента (см. рис. 22) и соедините их электролитическим ключом. Погрузите в стаканы медные электроды, предварительно зачищенные наждачной бумагой и промытые водой. Подключите к электродам вольтметр и определите напряжение элемента по методике, описанной в работе 17, опыт 1. Увеличьте концентрацию лиганда в растворе 2 до 0,5 моль/л и снова определите напряжение элемента.

При оформлении результатов опыта:

а) запишите формулу комплекса, образующегося в растворе 2, определите концентрацию комплекса и свободного лиганда в этом растворе (с первоначальным и увеличенным содержанием лиганда). пренебрегая изменением концентрации лиганда и комплекса из-за диссоциации последнего;

б) рассчитайте равновесные потенциалы электродов в растворах, принимая активности ионов и молекул равными концентрациям.

* Этилендиамин в растворе 2 можно заменить пирофосфатом или ЭДТА (см. опыт 2).

Определите (по потенциалам) анод и катод элемента. Запишите уравнения анодных и катодных реакций;

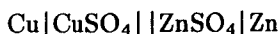
в) рассчитайте ЭДС элемента, объясните разницу между ЭДС и напряжением;

д) объясните причину изменения напряжения элемента при увеличении концентрации лиганда у одного из электродов. Рассчитайте, как изменилась ЭДС при увеличении концентрации лиганда в растворе.

Примечание. Опыт 3 можно провести с цинковым концентрационным элементом, заменив медный электрод на цинковый и сульфат меди в растворах 1 и 2 на сульфат цинка.

О П Ы Т 4. ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА НАПРЯЖЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Соберите медно-цинковый гальванический элемент Даниэля—Якоби



Для этого в один из стаканов элемента залейте ($\frac{1}{3}$ объема) 0,1 М раствор сульфата меди, а в другой стакан — такое же количество 0,1 М раствора сульфата цинка. Соедините стаканы электролитическим ключом. В стакан с сульфатом меди введите медный электрод, в стакан с сульфатом цинка — цинковый и через 5 мин замерьте напряжение элемента (см. работу 17, опыт 1).

В стакан с раствором сульфата меди прилейте этилендиамин в таком количестве, чтобы его общая концентрация была равна 0,4 моль/л*.

Проследите, чтобы уровень растворов в стаканах был одинаков. Через 5 мин измерьте напряжение элемента.

Затем в стакан с сульфатом цинка добавьте этилендиамин до концентрации 0,4 моль/л*. Через 5 мин замерьте напряжение элемента.

Запишите формулы образующихся комплексов. Рассчитайте:

а) концентрации комплексов и свободных лигандов, пренебрегая изменением концентраций лигандов и комплекса из-за диссоциации последнего;

* Вместо этилендиамина можно ввести пиррофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ до $c = 0,4$ моль/л или ЭДТА до концентрации 0,2 моль/л.

б) равновесные потенциалы электродов, принимая активности ионов и молекул, равными их концентрациям;

в) ЭДС элементов.

Запишите уравнения анодных и катодных реакций. Результаты опыта и расчетов запишите в таблицу:

Электрохимическая система	Напряжение, В	Константа нестойкости комплекса	Концентрация, моль/л		Равновесный потенциал, В		ЭДС, В
			комплекса	свободного лиганда	меди	цинка	

РАБОТА 24. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ *

(Учебники: 1990, § XI.1–XI.3; 1998, гл. 13)

Ц е л ь р а б о т ы - ознакомление с качественным элементным анализом и важнейшими свойствами основных классов органических соединений.

Свойства органических соединений, знание которых необходимо для выполнения настоящей работы, изложены во введении к каждому опыту.

Контрольные вопросы

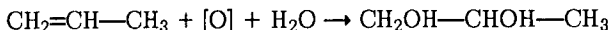
1. Какие реактивы понадобятся вам для проведения качественного элементного анализа органического соединения на: а) углерод и водород; б) азот?

2. Почему при пропускании метана CH_4 через бромную воду не проис-

* Работа проводится с использованием посуды и оборудования для полумикрометода.

ходит ее обесцвечивания? Какой газ (органической природы) нужно пропустить, чтобы обесцвечивание произошло?

3. Составьте уравнение реакции взаимодействия бутена-1 с перманганатом калия KMnO_4 в присутствии H_2O и назовите продукт реакции. Аналогичная реакция с пропеном отвечает уравнению



4. Какие качественные реакции на двойную связь в ациклических органических соединениях вы знаете?

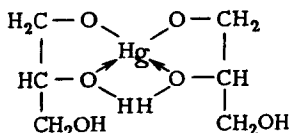
5. Из перечисленных ниже соединений выберите те, которые не обесцвечивают раствор KMnO_4 : C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_6H_6 , C_2H_4 , C_4H_8 . Ответ поясните.

6. Составьте уравнения реакций горения: а) бензола; б) бензойной кислоты.

7. Составьте уравнения реакций взаимодействия метанола: а) с калием; б) с иодидом водорода; в) с бензойной кислотой.

8. При какой температуре — 20 или 60°C — концентрация насыщенного раствора фенола в воде больше? Почему?

9. Объясните с точки зрения электронной структуры атомов и донорно-акцепторного механизма образования связей донорные свойства кислорода и акцепторные свойства ртути в хелатном соединении (производное трехатомного спирта — 1,2,3-пропантриола или глицерина) — глицерате ртути*:



10. Составьте уравнение реакции взаимодействия простейшей карбоновой кислоты: а) с кальцием; б) с оксидом кальция; в) с гидроксидом кальция.

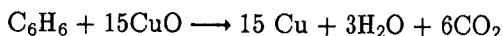
11. Составьте уравнение реакции взаимодействия уксусной кислоты: а) с карбонатом натрия; б) с пропанолом.

О П Ы Т 1. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

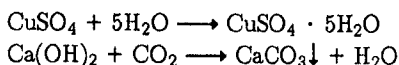
В состав органических соединений кроме углерода и водорода чаще всего входят еще кислород и азот.

* О хелатах см. учебник 1990, с. 291.

а) *Проба на углерод и водород.* Проба основана на том, что при прокаливании смеси органического вещества с оксидом меди CuO происходит окисление углерода до CO_2 и водорода до H_2O . Например:



Воду в продуктах сжигания обнаруживают по образованию голубых кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из бесцветного сульфата меди CuSO_4 , а диоксид углерода CO_2 — по помутнению известковой воды:



Получите у лаборанта навеску неизвестного вещества для качественного анализа, запишите номер образца. Соберите прибор так, как это указано на рис. 25.

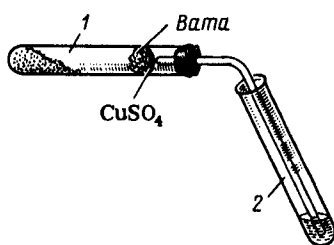


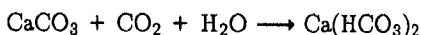
Рис. 25. Прибор для качественного анализа соединения на углерод и водород:

1 - пробирка с оксидом меди; 2 - пробирка с известковой водой

В *сухую* пробирку 1 насыпьте оксид меди CuO (высота слоя около 1 см). Добавьте навеску неизвестного вещества и тщательно (встряхиванием пробирки) перемешайте смесь. Поместите в пробирку вату (см. рисунок) и насыпьте на нее немного безводного сульфата меди. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Проследите, чтобы конец газоотводной трубки в пробирке 1 **почти касался ваты** со слоем CuSO_4 . Второй конец трубки опустите до дна в пробирку 2, налив в нее предварительно немного известковой воды (водного раствора гидроксида кальция).

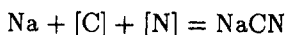
Несколько минут нагревайте пробирку 1 на пламени горелки. Если вы получили для анализа вещество органического происхождения, то уже через 10-15 с известковая вода помутнеет*, а через 2-3 мин станет голубой прокладка из ваты.

* Как только известковая вода помутнеет, отставьте пробирку 2 в сторону и продолжайте нагревание без нее, так как при длительном пропускании газа может произойти растворение осадка CaCO_3 :

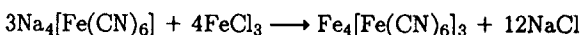
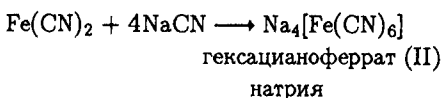
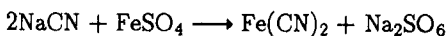


По окончании опыта сделайте вывод о природе (органической или неорганической) полученного для анализа соединения. Проверьте результат у лаборанта.

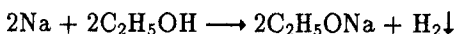
б) *Проба на азот*. Проба основана на способности металлического натрия образовывать цианиды при сплавлении с азотсодержащими органическими соединениями:



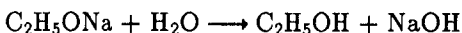
Цианид натрия в продуктах реакции обнаруживают по образованию синего осадка берлинской лазури — гексацианоферрата (II) железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



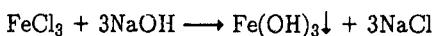
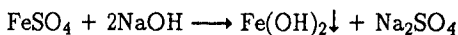
Проведение анализа осложняется необходимостью удаления избытка металлического натрия из реакционной смеси после его сплавления с анализируемым веществом. Натрий удаляют с помощью этилового спирта:



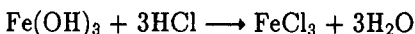
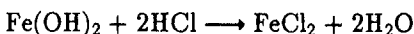
Полученный при этом алкоголь $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ растворяется в воде, что приводит к образованию в смеси гидроксида натрия:



Гидроксид натрия NaOH вступает во взаимодействие с солями железа, которые участвуют в цикле реакций, приводящих к образованию синей берлинской лазури:



Получающиеся гидроксиды железа плохо растворяются в воде. Поэтому в ходе анализа необходимо обрабатывать осадки соляной кислотой:



Получите у лаборанта вещество для анализа, запишите номер

образца. (Наденьте защитные очки и выполняйте опыт под непосредственным наблюдением преподавателя.)

Поместите полученное вещество в сухую пробирку и внесите туда небольшой кусочек металлического натрия (для этого выньте натрий из керосина, хорошо оботрите его фильтровальной бумагой, отрежьте скальпелем кусочек металла и снимите с него окислившийся верхний слой).

Осторожно нагрейте пробирку в пламени горелки до сплавления анализируемого вещества с натрием. При нагревании может быть небольшая вспышка. Обратите внимание на то, чтобы натрий плавился вместе с веществом, а не отдельно от него. В последнем случае даже при наличии в органическом соединении азота цианид натрия не образуется.

Охладите пробирку со сплавом и добавьте к сплаву несколько капель этилового спирта. Через 2-3 мин добавьте в пробирку 0,5 мл дистиллированной воды и нагрейте на пламени горелки для растворения в воде цианида натрия.

Полученный раствор цианида натрия перенесите с помощью пипетки на предметное стекло (можно перенести часть раствора), добавьте к нему 2 капли сульфата железа (II) и 2 капли хлорида железа (III).

На фильтровальную бумагу (5×5 см) перенесите пипеткой 1-2 капли жидкости с предметного стекла. После того как жидкость впитается, на это же место капните одну каплю соляной кислоты.

Запишите наблюдения и сделайте вывод о присутствии (или отсутствии) азота в составе анализируемого органического соединения.

Полученные результаты проверьте у лаборанта.

О П Ы Т 2. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКАНОВ И АЛКЕНОВ

Приготовьте штатив с четырьмя пробирками. В первую и вторую пробирки внесите по 2-3 мл бромной воды, в третью и четвертую — по 2-3 мл раствора перманганата калия.

Добавьте в первую и третью пробирки по 5-6 капель жидкого алкана (или смеси алканов), а во вторую и четвертую — жидкого алкена (или смеси алкенов). Наблюдайте за изменением окраски в пробирках. Опишите свои наблюдения и на их основании сделайте вывод о том, какие соединения — алканы или алкены — химически более активны.

Составьте уравнения реакций, которые прошли в тех пробирках, где вы наблюдали изменение окраски (при составлении уравнений реакций можно исходить из формул этана и этена как представителей алканов и алкенов). Отметьте, к каким реакциям более склонны алкены — обмена или присоединения.

О П Ы Т 3. СВОЙСТВА БЕНЗОЛА

1. В три пробирки поместите по 1 мл бензола; добавьте в первую пробирку 1 мл воды, во вторую — 1 мл спирта, в третью — 1 мл эфира. Взболтайте содержимое всех трех пробирок и опишите свои наблюдения. Сделайте вывод о растворимости бензола в воде и органических растворителях.

2. **Опыт проводите в вытяжном шкафу.** Поместите в фарфоровую чашку 2 капли бензола и подожгите его. Проверьте предварительно, чтобы рядом не было легковоспламеняющихся жидкостей. Составьте уравнение реакции горения бензола.

3. **Опыт проводите в вытяжном шкафу.** В пробирку внесите 1 мл бромной воды и 1 мл бензола. Содержимое пробирки энергично взболтайте и дайте отстояться. Наблюдайте переход брома из воды в бензол (неполярный растворитель). Почему бром лучше растворяется в бензоле, чем в воде? С чем можно сравнить химическое отношение бензола к бром: с алканами или с алкенами?

4. В пробирку внесите 0,5 мл воды, несколько капель раствора перманганата калия и 2-3 капли раствора серной кислоты. К полученному раствору добавьте 2-3 капли бензола (марка х.ч. обязательна!)*.

Протекает ли на холоду реакция взаимодействия бензола с раствором перманганата калия? Объясните разное отношение к окислителям ациклических и ароматических углеводородов.

Закончите отчет пояснениями эффекта сопряжения двойных связей в молекуле бензола и влиянием этого эффекта на прочность связей между атомами углерода в молекуле.

* Если в лаборатории нет бензола х.ч., то для этого опыта бензол предварительно очищают от примесей, охлаждая его до 278 К. При этом бензол затвердевает, а примеси остаются жидкими и легко отделяются. Перекристаллизацию бензола делают два или три раза.

О П Ы Т 4. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

а) Растворимость в воде.

1. В сухую пробирку поместите 1 мл этилового спирта (этанола). По каплям добавляйте к спирту воду. Наблюдается ли помутнение или расслоение жидкостей? Что можно сказать о растворимости этанола в воде?

Сделайте все то же с изоамиловым спиртом. Наблюдайте помутнение вследствие образования эмульсии и расслоение жидкостей. Что можно сказать о растворимости изоамилового спирта в воде?

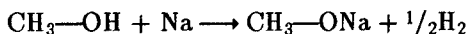
На основании проведенных наблюдений сделайте вывод о растворимости в воде этилового и изоамилового спиртов.

2. Повторите опыт, заменив спирт фенолом. (**Опыт проводите в вытяжном шкафу в защитных очках!**) Наблюдайте (при взбалтывании) образование эмульсии фенола и расслаивание жидкостей после отстаивания (верхний слой — раствор фенола в воде, нижний — раствор воды в феноле).

Осторожно нагрейте содержимое пробирки, а затем снова охладите. Наблюдения опишите.

Сделайте вывод о зависимости растворимости фенола в воде от температуры.

б) *Отношение к активным металлам, гидроксидам и солям.* Одноатомные спирты (метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.) со щелочами и другими гидроксидами не взаимодействуют. Однако они могут образовывать алкоголяты при взаимодействии с активными металлами:



Увеличение числа функциональных групп в молекуле спирта приводит к увеличению подвижности атома водорода. Так, возможна реакция глицерина $\text{CH}_2\text{OH—CHON—CH}_2\text{OH}$ с гидроксидом меди (II), продуктом которой является глицерат меди $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{OH—CHON—CH}_2\text{O})_2$. Эта соль относится к числу хелатов — устойчивых внутрикомплексных соединений (от греч. «хела» — клешня)*.

Более всего кислотные свойства выражены у фенолов, которые

* Атом меди связан с двумя атомами кислорода каждой молекулы глицерина: с одним — обычной ковалентной связью, а с другим — ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму.

при взаимодействии с активными металлами, щелочами и солями тяжелых металлов образуют соли — феноляты.

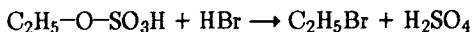
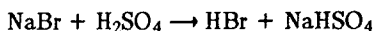
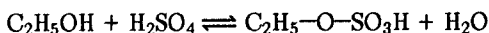
1. Приготовьте две пробирки и внесите в каждую из них по 1 мл эмульсии фенола в воде. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора NaOH. Во вторую пробирку добавьте несколько капель раствора FeCl₃.

Наблюдайте образование прозрачного раствора фенолята натрия и красно-фиолетового раствора фенолята железа (III).

Составьте уравнения реакций взаимодействия фенола с гидроксидом натрия и хлоридом железа (III). Объясните, почему эти реакции возможны.

2. Приготовьте две пробирки и внесите в них по 0,5 мл раствора CuSO₄. Добавьте в каждую пробирку по 0,5 мл раствора NaOH. Наблюдайте образование голубого студенистого осадка гидроксида меди (II). В первую пробирку добавьте немного этанола, а во вторую — глицерина. Встряхните содержимое пробирок и опишите свои наблюдения; на их основании составьте уравнение реакции и запишите структурную формулу ее продукта.

в) *Отношение к галогенам и галогеноводородам.* Фенол взаимодействует с галогенами на холоду. Атомы галогена замещают в бензольном ядре атомы водорода, находящиеся в орто- и паразположениях относительно OH-группы. Спирты с галогенами на холоду не реагируют; при взаимодействии с галогеноводородами происходит замещение OH-группы в молекулах спиртов атомом галогена. Реакцию проводят в присутствии концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) при нагревании. Например:



1. Внесите в пробирку 1 мл бромной воды и добавьте 1 мл водного раствора фенола. (**Опыт проводите под тягой!**)

Отметьте изменение цвета бромной воды и образование белого осадка.

Внесите в чистую пробирку 1 мл эмульсии: изоамиловый спирт + вода и добавьте 1 мл бромной воды. Отметьте переход брома из водного раствора в спиртовой слой. Цвет брома не изменяется.

На основании проведенных наблюдений сделайте вывод о том, как относятся к брому фенол и изоамиловый спирт. Составьте

уравнение реакции для случая, где она протекает. Запишите структурную формулу продукта реакции.

Сделайте вывод о способности брома растворяться в двух несмешивающихся растворителях.

2. Внесите в сухую пробирку измельченные кристаллы хлорида натрия NaCl (высота слоя 0,5 см), добавьте 0,5 мл этилового спирта и несколько капель концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл). Нагрейте смесь в пламени горелки.

Выделение хлорэтана C_2H_5Cl можно обнаружить по характерному окрашенному в зеленый цвет колечку, образующемуся при возгорании хлорэтана, когда к отверстию пробирки подносят время от времени горящую лучинку.

Составьте уравнения реакций, протекающих при взаимодействии этанола со смесью концентрированной серной кислоты и хлорида натрия.

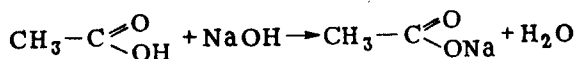
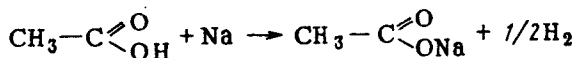
Закончите отчет объяснением разницы в положении атомов галогена в молекулах хлорэтана и трибромфенола.

В какой из этих молекул атом галогена является функциональной группой соединения?

Как называют эти соединения?

О П Ы Т 5. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

а) Кислотные свойства. Кислотные свойства карбоновых кислот, как и минеральных, проявляются прежде всего в способности к образованию солей в реакциях замещения и обмена:



Приготовьте две пробирки. В одну из них поместите 1 мл раствора уксусной кислоты, а в другую — несколько кристалликов бензойной. В первую пробирку добавьте немного металлического магния и поднесите к отверстию пробирки горящую лучинку (**опыт проводится в защитных очках!**). Вспышка, сопровождаемая резким звуком, характерна для возгорания смеси водорода с воздухом.

Во вторую пробирку добавьте немного раствора гидроксида калия и встряхните содержимое пробирки. Наблюдайте исчезнове-

ние кристаллов бензойной кислоты вследствие образования растворимой в воде соли. Добавьте к образовавшемуся в пробирке прозрачному раствору бензоата калия несколько капель соляной кислоты. Наблюдайте появление кристаллов.

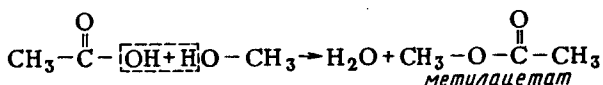
Составьте уравнения реакций взаимодействия: а) уксусной кислоты с магнием; б) бензойной кислоты с гидроксидом калия.

Сравните отношение карбоновых и неорганических кислот к активным металлам и гидроксидам металлов (составьте необходимые уравнения реакций).

Составьте уравнение реакции взаимодействия бензоата калия с соляной кислотой.

Сравните взаимодействие солей карбоновых и слабых неорганических кислот с сильными кислотами (составьте необходимые уравнения реакций).

б) *Реакция этерификации.* Этерификацией называют реакцию между карбоновой кислотой и спиртом, протекающую с образованием сложного эфира:



В качестве катализатора обычно применяют концентрированную серную кислоту.

В пробирку поместите несколько кристаллов бензойной кислоты, добавьте немного этанола и 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки осторожно перемешайте (встряхиванием) и **нагрейте на маленьком огне(!)** до кипения.

Вылейте полученную прозрачную жидкость в чистую пробирку с холодной водой; часть бензойной кислоты, не вступившая в реакцию, выпадает в осадок. Отметьте характерный запах жидкости над осадком.

Запишите формулы этанола и бензойной кислоты и уравнение реакции этерификации. Назовите продукт реакции и запишите его структурную формулу. К какому классу органических веществ относится полученное вами вещество?

РАБОТА 25. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

(Учебники: 1990, § XIII.1 – XIII.3; 1998, гл. 14)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с двумя основными способами получения органических смол: процессами поликонденсации и полимеризации. Попутно студенты знакомятся с влиянием условий проведения процесса на его результат.

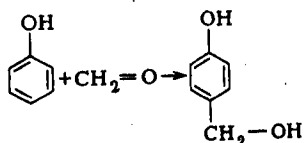
Исходными веществами для синтеза высокомолекулярных соединений (полимеров) являются низкомолекулярные вещества (мономеры). Полимеры получают из мономеров путем полимеризации (или сополимеризации) и поликонденсации.

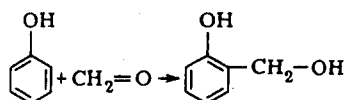
Контрольные вопросы

1. Назовите основные методы получения высокомолекулярных соединений, охарактеризуйте их.
2. Приведите пример реакции полимеризации.
3. В каком случае процесс называют сополимеризацией? Пример.
4. Приведите пример реакции поликонденсации.
5. Запишите формулу стирола и уравнение реакции получения полистирола.
6. Кратна ли относительная молекулярная масса резолы относительной молекулярной массе соединения $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$? Почему?

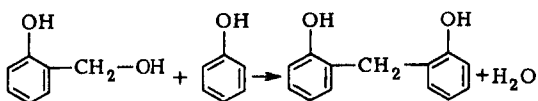
О П Ы Т 1. СИНТЕЗ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Фенолоформальдегидные смолы получают в результате реакции поликонденсации фенола с формальдегидом. Начальной стадией этого процесса является реакция соединения фенола с формальдегидом

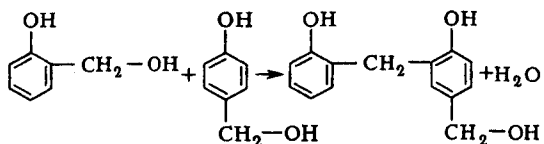




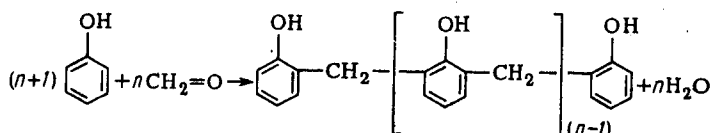
продукт которой вступает во взаимодействие с фенолом (при избытке последнего)



или конденсируется самостоятельно

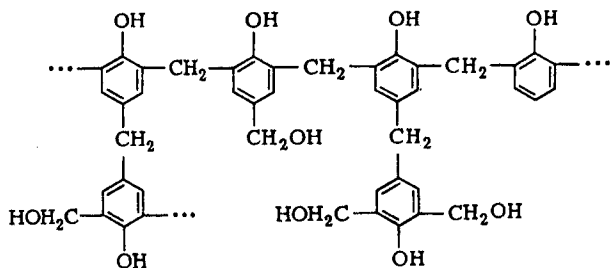


Фенол (в избытке) с формальдегидом в кислой среде образует термопластичные растворимые новолачные смолы линейного строения:

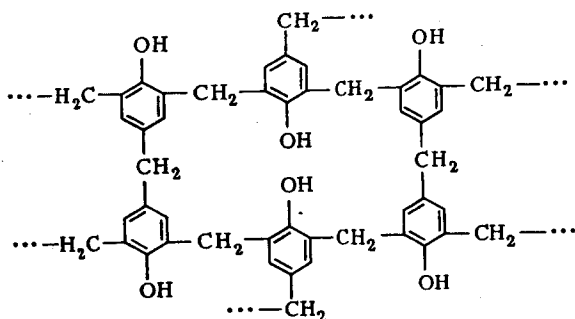


Относительная молекулярная масса новолачной смолы невелика: 1000—2000. Новолачные смолы плавки, растворимы; они применяются для приготовления лаков и прессовочных порошков.

В случаях поликонденсации фенола (без избытка) с формальдегидом в щелочной среде образуются резольные смолы (резолы):



Резолы растворимы в органических растворителях, например в этиловом спирте. При растворении резолов образуются так называемые бакелитовые лаки, клеи (например, клей БФ). Резолы термопластичны, при нагревании они размягчаются и могут формоваться. При хранении или нагревании резолов до 413°C в избытке формальдегида они превращаются в термореактивные резиты. Резиты не плавятся и ни в чем не растворяются. Это объясняется дальнейшей поликонденсацией макромолекул резольной смолы с выделением воды за счет метилольных групп и бензольных ядер. Резиты имеют трехмерную сетчатую структуру:



а) *Получение новолачной смолы.* В пробирку поместите 10 капель жидкого фенола и 8 капель раствора формальдегида (40 г формальдегида в 100 г раствора). Нагрейте смесь на водяной бане до растворения фенола.

Через 3 мин внесите в пробирку 5 капель концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) и продолжайте нагревание до расслоения смеси.

Пробирку поместите в стакан с холодной водой. После образования четкой границы между верхним слоем H_2O и нижним слоем смолы слейте воду и быстро вылейте смолу на стекло. Наблюдайте образование твердого продукта.

Испытайте образовавшуюся новолачную смолу на растворимость: а) в воде; б) в ацетоне.

б) *Получение резольной смолы.* В пробирку поместите 10 капель жидкого фенола и 10 капель раствора формальдегида. К полученному прозрачному раствору добавьте 6 капель раствора аммиака ($c = 2 \text{ моль/л}$) и поместите пробирку в кипящую водяную баню примерно на 30–35 мин.

После того как жидкость в пробирке расслоится (верхний слой вода, нижний — резол), выньте пробирку из водяной бани и охладите ее. Слейте верхний слой воды. Добавьте к смоле немного

этанола и нагрейте пробирку в водяной бане до растворения смолы. Вылейте образовавшийся спиртовой лак на стекло. Наблюдайте на стекле после испарения спирта образование прочной глянцевой пленки.

При оформлении результатов опыта ответьте на вопросы.

Какой процесс лежит в основе получения фенолоформальдегидных смол — полимеризация или поликонденсация? В чем разница между этими процессами?

При каких условиях процесса образуется: а) новолачная смола; б) резольная смола?

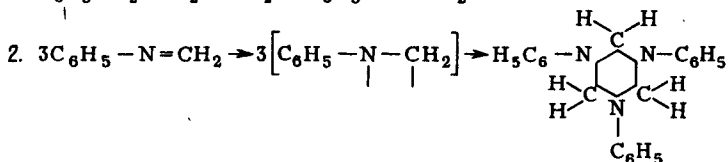
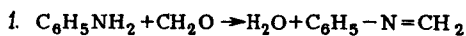
Запишите структурную формулу новолачной смолы. Укажите основные свойства линейных полимеров. В каком растворителе растворяется новолачная смола?

Запишите структурную формулу резольной смолы. Укажите основные свойства пространственных полимеров.

В чем разница между резолом и резитом? Запишите структурную формулу резита.

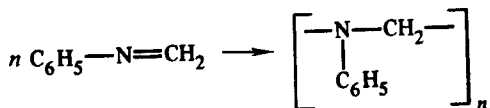
О П Ы Т 2. СИНТЕЗ АНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Конденсация анилина с формальдегидом в нейтральном или слабощелочном растворе при эквимолекулярном соотношении компонентов идет по схеме



Образующийся продукт реакции можно рассматривать как циклический тример, получающийся из трех молекул мономера $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}_2$.

Если проводить процесс в кислой среде с избытком формальдегида, реакция идет по схеме полимеризации с образованием высокомолекулярной анилиноформальдегидной смолы, сходной с бакелитом:



Поместите в пробирку 10 капель анилина и 10 капель раствора формальдегида (40 г формальдегида в 100 г раствора). Закройте пробирку пробкой и, перемешивая жидкость, добейтесь образования белого осадка. Промойте осадок водой и метанолом (декантацией). Добавьте к влажному осадку 5 капель ледяной уксусной кислоты и нагрейте смесь в пламени горелки. Смесь окрашивается в желтый или оранжевый цвет. После сплавления получается прозрачный полимер.

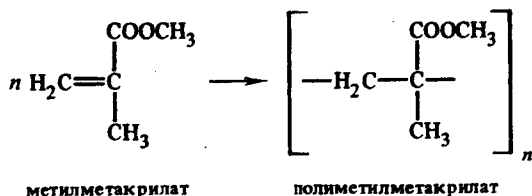
При оформлении результатов опыта ответьте на вопросы.

Какой процесс лежит в основе получения анилиноформальдегидной смолы — полимеризация или поликонденсация?

Составьте уравнения реакций получения мономера и получения из него высокомолекулярного соединения. Опишите внешний вид полимера.

О П Ы Т 3. ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Полиметилметакрилат — органическое стекло (плексиглас) — получается при полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) в присутствии инициатора (пероксида бензоила $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—O—O—CO—C}_6\text{H}_5$) и представляет собой бесцветную прозрачную массу:



При 573 К полиметилметакрилат деполимеризуется с образованием исходного мономера метилметакрилата.

Немного измельченного органического стекла поместите в пробирку и плотно закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, сое-

диненной с трубкой-холодильником. Опустите конец трубки-холодильника почти до дна в пробирку-приемник, охлаждаемую водой со снегом.

Реакционную пробирку нагрейте в пламени горелки, сначала осторожно, затем сильно. Нагревание ведут до полной деполимеризации полиметилметакрилата. В приемнике собирается жидкость желтоватого цвета — метилметакрилат*.

В остывшую пробирку добавьте постепенно при встряхивании несколько капель бромной воды. Бромная вода обесцвечивается, что указывает на наличие двойной связи в молекуле метилметакрилата.

При оформлении результатов опыта запишите формулу полиметилметакрилата и уравнение реакции деполимеризации.

Запишите уравнение реакции на кратность связи в молекуле мономера.

Составьте уравнение реакции получения мономера — метилметакрилата — из соответствующих кислоты и спирта. Назовите все вещества, участвующие в реакции.

* Метилловый эфир метакриловой кислоты бесцветен, но эфир получается желтого цвета, так как загрязнен примесями. Метилметакрилат имеет характерный запах.

РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

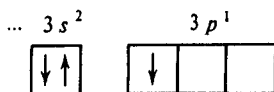
РАБОТА 26. СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

(Учебники: 1990, § IX. 5; 1998, § 11.6)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с основными химическими свойствами алюминия и его соединений.

Опыты выполняются полумикрометодом.

Алюминий — элемент главной подгруппы III группы периодической системы элементов. Электронная структура атома алюминия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. На внешнем электронном слое находятся три электрона:

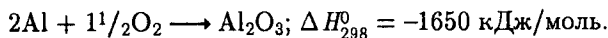


обуславливая валентность алюминия, равную единице. Однако эта валентность для алюминия не характерна. Во всех своих соединениях он трехвалентный, что соответствует возбужденному состоянию атома алюминия:



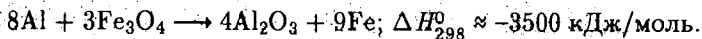
Алюминий — серебристо-белый мягкий металл, обладающий высокой теплопроводностью и электрической проводимостью.

На воздухе алюминий покрывается очень прочной тончайшей оксидной пленкой, которая определяет его высокую коррозионную стойкость:

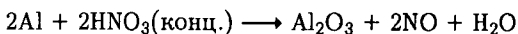
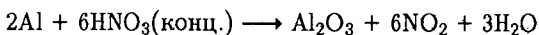


С хлором и бромом алюминий реагирует при комнатной температуре, а с йодом — при нагревании или в присутствии воды как катализатора.

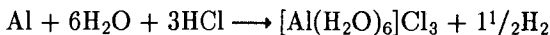
Вследствие высокого сродства к кислороду ($\Delta G_{298}^0 = -1582$ кДж/моль Al_2O_3) алюминий активно восстанавливает многие металлы из их оксидов (алюминотермия). Например:



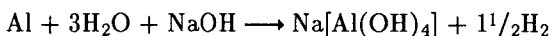
Алюминий устойчив в концентрированных азотной и серной кислотах, а также в разбавленной азотной кислоте, так как на его поверхности образуется прочная оксидная пленка. Эти кислоты на холоду пассивируют алюминий:



Алюминий активно взаимодействует с соляной и разбавленной серной кислотами, вытесняя из них водород и образуя аквакомплекс:



Вследствие амфотерности оксидной пленки алюминий взаимодействует с растворами щелочей, вытесняя из воды водород и образуя гидроксокомплекс:



Контрольные вопросы и задачи

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с разбавленной и концентрированной азотной и серной кислотами.
2. Напишите уравнение реакции взаимодействия алюминия с раствором щелочи.
3. С помощью уравнений реакций покажите амфотерность гидроксида алюминия.
4. Какую реакцию среды имеют водные растворы солей алюминия? Составьте уравнение реакции гидролиза хлорида алюминия.
5. Сколько миллилитров 0,1 М раствора NaOH потребуется, чтобы осадить из 100 мл 0,1 н. раствора AlCl_3 наибольшее количество гидроксида алюминия? *Ответ:* 100 мл.

6. Какой объем водорода (условия нормальные) выделится при взаимодействии смеси, состоящей из 5 г Pb и 95 г Al с раствором соляной кислоты? *Ответ:* 118,2 л.

О П Ы Т 1. ОТНОШЕНИЕ АЛЮМИНИЯ К КИСЛОТАМ

В три пробирки положите по кусочку металлического алюминия и добавьте по 5—10 капель: в первую — 2 М раствора соляной, во вторую — 1 М раствора серной и в третью — 2 М раствора азотной кислот. Наблюдайте выделение газа во всех пробирках.

Составьте уравнения реакций взаимодействия алюминия с кислотами.

О П Ы Т 2. ОТНОШЕНИЕ АЛЮМИНИЯ К РАСТВОРУ ЩЕЛОЧИ

В пробирку поместите кусочек металлического алюминия и добавьте к нему 5—10 капель 2М раствора щелочи. Наблюдайте выделение газа.

Составьте уравнение реакции взаимодействия алюминия с раствором гидроксида натрия.

О П Ы Т 3. ПАССИВИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

Кусочек алюминиевой фольги или проволоки очистите наждачной бумагой, опустите в пробирку и прилейте 5—10 капель концентрированной азотной кислоты. Реагирует ли алюминий с концентрированной азотной кислотой на холоду? Через 2—3 мин вылейте кислоту из пробирки и осторожно, не встряхивая металла, промойте его водой, после чего внесите в пробирку 5—10 капель концентрированной соляной кислоты. Реагирует ли алюминий с соляной кислотой? Отметьте пассивирующее действие концентрированной азотной кислоты на алюминий.

О П Ы Т 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ

В две пробирки положите по кусочку алюминия и добавьте в одну из них 5—10 капель раствора сульфата меди, в другую — столько же раствора хлорида меди. Опишите свои наблюдения и отметьте активизирующее действие хлорид-иона на разрушение защитной пленки оксида алюминия.

О П Ы Т 5. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

В две пробирки внесите по 4—6 капель раствора соли алюминия и осторожно добавьте в каждую по 1—3 капли 2 М раствора гидроксида натрия до образования осадка гидроксида алюминия. К полученному осадку прибавьте: в одну пробирку 3—5 капель 2 М раствора соляной кислоты, в другую — такое же количество 2 М раствора гидроксида натрия.

Что наблюдается в обоих случаях? Напишите уравнения соответствующих реакций.

О П Ы Т 6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

В пробирку с нейтральным раствором лакмуса (8—10 капель) внесите 1—2 кристалла (или 2—3 капли раствора) сульфата или нитрата алюминия. Отметьте изменение окраски лакмуса и напишите уравнение первой степени гидролиза.

Р А Б О Т А 27. МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

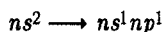
(Учебники: 1990, § XII.1 — XII.30; 1998, § 11.7)

Цель работы — изучение химических свойств некоторых переходных металлов и их соединений.

Опыты проводятся полумикрометодом.

Металлы побочных подгрупп, так называемые переходные элементы, относятся к *d*-элементам, поскольку в их атомах заполняются электронами *d*-орбитали. Электронное строение атомов этих металлов выражается формулами $(n-1)d^{1+10}ns^2$ и $(n-1)d^{10}ns^1$ (для элементов подгруппы меди).

Металличность переходных элементов объясняется наличием двух или одного электронов во внешнем электронном слое. Поэтому для всех металлов характерна низшая валентность, равная двум, что соответствует возбужденному состоянию атомов:



или единице: ns^1 (для элементов подгруппы меди).

Незавершенный *d*-подуровень предвнешнего электронного слоя обуславливает многообразие валентных состояний металлов побоч-

ных подгрупп, что, в свою очередь, объясняет существование большого количества их соединений.

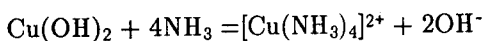
Оксиды и гидроксиды переходных металлов, в которых последние находятся в низшем валентном состоянии, проявляют обычно основные свойства, например FeO и Fe(OH)_2 . Высшие оксиды и гидроксиды характеризуются амфотерными свойствами, например TiO_2 и Ti(OH)_4 , или кислотными, например Mn_2O_7 и HMnO_4 .

Окислительно-восстановительные свойства соединений рассматриваемых металлов также связаны с валентным состоянием металла. Соединения с низшей степенью окисления обычно проявляют восстановительные свойства, а с высшей степенью окисления — окислительные.

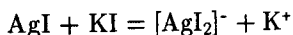
Например, для оксидов и гидроксидов марганца окислительно-восстановительные свойства изменяются следующим образом:

+2	+3	+4	+6	+7
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
Mn(OH)_2	Mn(OH)_3	Mn(OH)_4	H_2MnO_4	HMnO_4
← усиление восстановительных свойств			усиление окислительных свойств →	

Характерной особенностью соединений переходных металлов является их способность к комплексообразованию, что объясняется наличием у ионов металла достаточного числа свободных орбиталей во внешнем и предвнешнем электронных уровнях. Так, труднорастворимый гидроксид меди легко растворяется в избытке аммиака:



а иодид серебра AgI — в избытке иодида калия:



Контрольные вопросы

1. Напишите электронные формулы атомов циркония, кадмия, железа. Какую валентность проявляют эти элементы в невозбужденном и возбужденном состояниях?

2. С помощью уравнений реакций покажите амфотерность гидроксида хрома (III).

3. В какой степени окисления марганец проявляет только окислитель-

ные свойства? Напишите электронную формулу марганца в этой степени окисления.

4. К водному раствору сульфата марганца (II) добавлены: а) гидроксид натрия; б) сероводородная вода; в) перманганат калия. Как протекает реакция в каждом отдельном случае? Напишите соответствующие уравнения реакций.

5. Как получить из металлического железа соль железа (II); б) соль железа (III)?

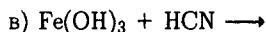
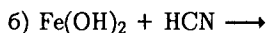
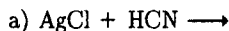
6. Могут ли существовать совместно: а) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и CO_2 ; б) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2S ; в) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_2O_2 ; г) FeCl_3 и H_2S ? Напишите соответствующие уравнения реакций.

7. Пользуясь рядом напряжений металлов, укажите, могут ли медь и серебро при обычных условиях вытеснить водород из разбавленных кислот? В какой разбавленной кислоте металлическая медь растворяется? Напишите уравнение реакции.

8. Какой из гидроксидов — $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — проявляет более основные свойства? Почему?

9. Напишите уравнения реакций растворения цинка: а) в соляной кислоте; б) в серной кислоте (концентрированной и разбавленной); в) в азотной кислоте (концентрированной и разбавленной); г) в щелочи.

10. Составьте уравнения реакций растворения осадков:



Координационные числа для соединений Ag^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно равны 2, 6, 6.

О П Ы Т 1. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ТИТАНА (III)

а) *Взаимодействие металлического титана с разбавленными кислотами.* В пробирку с 2—3 мл разбавленной серной кислоты внесите два микрошпателя порошка титана и нагрейте осторожно на слабом пламени 5—6 мин. Наблюдайте выделение водорода. Дайте осесть нерастворившемуся титану и отметьте появление фиолетовой окраски раствора, характерной для иона титана Ti^{3+} . Напишите уравнение реакции.

б) *Восстановление солей титанила.* В пробирку, содержащую 12—15 капель раствора сульфата или хлорида титанила, внесите кусочек цинка. Осторожно нагрейте пробирку на небольшом пламе-

ни горелки и наблюдайте окрашивание раствора в фиолетовый цвет, характерный для иона титана Ti^{3+} . Напишите уравнение реакции.

О П Ы Т 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V) И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

В фарфоровый тигель внесите три микрошпателя сухого порошка ванадата аммония. Тигель поставьте на асбестированную сетку, помещенную на кольцо штатива, и нагрейте на небольшом пламени горелки, все время помешивая порошок стеклянной палочкой. Нагревание закончите, когда весь порошок изменит свою окраску.

Полученный продукт кирпично-красного цвета — оксид ванадия (V) — охладите и разделите на три пробирки. Прибавьте в каждую по 3—4 капли: в первую — дистиллированной воды, во вторую — раствора гидроксида натрия, в третью — концентрированной серной кислоты. Хорошо размешайте стеклянными палочками и поставьте пробирки в стакан с горячей водой для более быстрого растворения осадков.

Напишите уравнения реакций: а) разложения ванадата аммония; б) растворения V_2O_5 в воде с образованием метаванадиевой кислоты HVO_3 (испытайте на лакмус); в) растворения V_2O_5 в щелочи с получением метаванадата натрия; г) растворения V_2O_5 в серной кислоте с получением сульфата диоксованадия $(VO_2)_2SO_4$.

О П Ы Т 3. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА ХРОМА (III) И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Получите в двух пробирках гидроксид хрома взаимодействием растворов соответствующей соли хрома и гидроксида натрия. Отметьте цвет и характер осадка. В одну из пробирок добавьте избыток раствора гидроксида натрия, в другую — несколько капель раствора кислоты. Наблюдайте растворение осадка в обоих случаях. Напишите уравнения соответствующих реакций.

О П Ы Т 4. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (VI)

а) *Окисление иодида калия.* В пробирку внесите 6—7 капель раствора дихромата калия, 2—3 капли раствора серной кислоты и

3—4 капли раствора иодида калия. Как изменилась окраска раствора? Напишите уравнение реакции.

б) *Окисление сероводорода.* К 2—3 каплям раствора дихромата калия прибавьте столько же 1 М серной кислоты и пропустите медленно ток сероводорода до изменения окраски раствора и появления серы в коллоидном состоянии. Напишите уравнение реакции.

О П Ы Т 5. ДИГИДРОКСИД МАРГАНЦА, ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

В три пробирки внесите по 3—5 капель раствора какой-либо соли марганца (II) и по 3—4 капли 2 М раствора щелочи. Отметьте цвет осадка. В одной из пробирок размешайте осадок стеклянной палочкой и оставьте стоять в штативе на некоторое время. В другую пробирку прилейте 2—4 капли 2 М раствора соляной кислоты, в третью — 2—4 капли раствора щелочи. Что наблюдается в каждом случае? Как изменился цвет осадка в первой пробирке? Напишите уравнения всех происходящих реакций.

О П Ы Т 6. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА (II)

К раствору соли марганца (II) добавьте 2—3 капли раствора щелочи и 3—4 капли раствора пероксида водорода с массовой долей H_2O_2 , равной 10%. Смесь нагрейте до прекращения выделения кислорода вследствие полного разложения избытка пероксида водорода. Наблюдайте образование осадка H_2MnO_3 . Напишите уравнение реакции.

О П Ы Т 7. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

а) *Восстановление перманганата калия сульфитом натрия при различных значениях pH среды.* В три пробирки внесите по 3—5 капель раствора перманганата калия. Добавьте по 2—4 капли: в первую — 1 М раствора серной кислоты, во вторую — воды, в третью — 2 М раствора щелочи. Во все три пробирки внесите по 2—3 микрошпателя сульфита натрия. Наблюдайте изменение окраски раствора в каждой пробирке. Напишите уравнения реакций.

б) *Окисление перманганатом калия сульфата марганца.* К 3—5

каплям раствора перманганата калия добавьте столько же раствора соли марганца (II).

Отметьте обесцвечивание раствора и образование бурого осадка.

Опустите в пробирку синюю лакмусовую бумажку. Как изменилась ее окраска? Напишите уравнение реакции.

в) *Окисление перманганатом калия пероксида водорода.* Приготовьте подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия и добавьте к нему 3—5 капель раствора пероксида водорода с массовой долей H_2O_2 , равной 10%. Отметьте обесцвечивание раствора. Напишите уравнение реакции.

О П Ы Т 8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА С КИСЛОТАМИ

Налейте в четыре пробирки по пять капель кислот: 2 М HCl , 1 М H_2SO_4 , концентрированной H_2SO_4 , 2 М HNO_3 . В каждую пробирку внесите кусочек железной стружки.

Пробирку с концентрированной серной кислотой нагрейте. Затем добавьте во все растворы по капле 0,01 М раствора тиоцианата калия или аммония, которые образуют с ионами железа (III) соль $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, окрашенную в красный цвет. В каких пробирках образовались ионы Fe^{3+} ?

В тех пробирках, где раствор не окрашивается в красный цвет, при растворении железа образуются ионы Fe^{2+} .

Напишите уравнения реакций растворения железа в различных кислотах.

О П Ы Т 9. ПОЛУЧЕНИЕ ДИГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Поместите в пробирку три капли раствора соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и добавьте по каплям 2 М раствор щелочи до выпадения зеленоватого осадка дигидроксида железа *. Перенесите часть осадка в чистую пробирку и проверьте, взаимодействует ли он с 2 М HCl . Остальной осадок перемешайте стеклянной палочкой и наблюдайте через несколько минут побурение вследствие образования тригидроксида железа.

Напишите уравнения всех происходящих реакций.

* $\text{Fe}(\text{OH})_2$ бесцветен. Зеленоватая окраска осадка связана с частичным окислением $\text{Fe}(\text{OH})_2$ на воздухе.

О П Ы Т 10. ПАССИВИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА

В пробирку с концентрированной азотной кислотой опустите хорошо зачищенную пластинку из мягкой стали. Наблюдайте быстрое прекращение бурного вначале взаимодействия железа с азотной кислотой. Напишите уравнение реакции пассивирования железа азотной кислотой.

Выньте пластинку из раствора кислоты, несколько раз промойте ее водой и опустите в пробирку с раствором сульфата меди. Для сравнения другую железную пластинку (непассивированную) также опустите в раствор сульфата меди. В каком случае железная пластинка покрывается медью? Почему?

О П Ы Т 11. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕДИ

В три пробирки внесите по кусочку меди и по 5—6 капель 1 М растворов кислот: в первую — соляной, во вторую — серной, в третью — азотной. (**Опыт проводить под тягой в защитных очках!**) Во всех ли пробирках появилось голубое окрашивание, характерное для ионов меди Cu^{2+} ? Напишите уравнение реакции взаимодействия меди с азотной кислотой, принимая во внимание, что азотная кислота восстановилась преимущественно до оксида азота NO.

Слейте разбавленные кислоты, оставив в пробирках кусочки меди. Ополосните пробирки и внесите в них по 5—6 капель концентрированных растворов тех же кислот. Проследите сначала при комнатной температуре, потом при осторожном нагревании на пламени горелки, во всех ли пробирках протекает реакция. Напишите уравнения протекающих реакций.

Обратите внимание на запах диоксида серы SO_2 и на окраску диоксида азота.

О П Ы Т 12. ПОЛУЧЕНИЕ ДИГИДРОКСИДА МЕДИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

а) *Термическая неустойчивость дигидроксида меди.* Получите в пробирке малорастворимый дигидроксид меди взаимодействием 3—4 капель раствора сульфата меди с таким же объемом раствора щелочи. Каков цвет выпавшего осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Закрепите пробирку в лапке штатива в слегка наклонном положении и осторожно нагрейте. Как изменяется цвет осадка?

Напишите уравнения реакций получения дигидроксида меди и его разложения с образованием оксида меди.

б) *Химические свойства дигидроксида меди.* Получите дигидроксид меди в двух пробирках взаимодействием нескольких капель раствора сульфата меди и щелочи. В одну пробирку прибавьте дополнительно 5–6 капель 2 М раствора щелочи, в другую — такой же объем 1 М раствора серной кислоты. В каком случае осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворился?

Напишите уравнение реакции и сделайте вывод о химических свойствах дигидроксида меди.

О П Ы Т 13. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ

В пробирку с 2–3 каплями раствора сульфата меди прибавьте несколько капель 2 М раствора гидроксида аммония. Наблюдайте выделение основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Напишите уравнение реакции ее образования.

Продолжайте прибавление гидроксида аммония по каплям до полного растворения основной соли. Напишите уравнение реакции, учитывая, что в избытке раствора гидроксида аммония образуются одновременно комплексное основание и комплексная соль меди (II), содержащие медно-аммиачный комплексный ион с координационным числом 4.

Отметьте окраску исходного раствора сульфата меди и раствора, содержащего комплексные соединения меди.

Какая химическая связь осуществляется в комплексном ионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?

Для комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ укажите: комплексообразователь и напишите его электронную формулу; лиганды и координационное число; неподеленную пару электронов в атоме-доноре; свободные орбитали, предоставляемые акцептором; гибридизацию атомных орбиталей и структуру комплексного иона.

О П Ы Т 14. РАСТВОРЕНИЕ ЦИНКА В КИСЛОТАХ И ЩЕЛОЧАХ

Поместите в пробирку 4–5 капель 2 М раствора серной кислоты, добавьте один микрошпатель цинковой пыли и подогрейте. Какой газ выделяется? Тоже проделайте с концентрированной серной кислотой. Какой газ выделяется?

Проверьте растворимость цинка в 2 М растворах соляной кислоты и едкой щелочи. Напишите уравнения всех проделанных реакций.

О П Ы Т 15. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

В две пробирки налейте по 3—4 капли раствора соли цинка, в две другие — раствора соли кадмия. В каждой пробирке получите белые студенистые осадки гидроксидов, добавляя по каплям 2 М раствор щелочи. Проверьте, растворяются ли полученные гидроксиды в разбавленной кислоте и в избытке щелочи.

Напишите уравнения всех возможных реакций, учитывая, что при растворении гидроксида цинка в избытке щелочи образуется комплексная соль цинка, содержащая комплексный ион $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Объясните различие в свойствах гидроксидов цинка и кадмия.

О П Ы Т 16. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И КАДМИЯ

Поместите в одну пробирку две капли раствора соли цинка, в другую — раствора соли кадмия и добавьте в каждую по две капли 2 М раствора гидроксида аммония. Наблюдайте выделение основных солей $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$ и $(\text{CdOH})_2\text{SO}_4$. Напишите уравнения реакций их образования.

Прибавляйте в обе пробирки по каплям раствор аммиака до полного растворения осадков. Напишите уравнения реакций, учитывая, что в каждой пробирке одновременно образуются комплексное основание и комплексная соль данного металла. Координационное число в обоих случаях равно 4.

Какой комплексный ион прочнее: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (см. приложение XIV)? Чем это можно объяснить?

РАБОТА 28. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

(Учебники: 1990, § XIII.3, XIII.4; 1998, гл. 14)

Ц е л ь р а б о т ы — изучение ряда физико-химических свойств некоторых полимерных материалов и проведение физико-химических испытаний.

Контрольные вопросы и задачи

1. В каких пределах меняется плотность полимерных материалов? Какие измерения надо провести для определения плотности?
2. Что называется удельным объемом полимерных порошков? Какие измерения надо провести для определения удельного объема?
3. Какие нежелательные явления могут вызвать летучие вещества при переработке полимеров? Какие измерения надо провести для определения содержания летучих веществ?
4. Какая условная характеристика огнестойкости материала будет использована вами при выполнении настоящей лабораторной работы?
5. Рассчитайте содержание остатка на сите в процентах по отношению к исходной массе порошка, если при испытании однородности порошкообразного полимерного материала получены результаты: масса порошка до просеивания 20,34 г, масса порошка после просеивания 20,02 г. *Ответ:* 1,57%.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ

Полимерные материалы — сравнительно легкие материалы. Их плотность находится в пределах от 0,9 (полипропилен) до 2,30 г/см³ (фторопласты). Плотность (объемная масса) поро- и пенопластов менее 1 г/см³. Большинство полимеров легче металлов в пять-шесть раз (табл. 1).

Плотность пластических масс определяют гидростатическим взвешиванием стандартных брусков размером 120×15×10 мм. Брусков, имеющий комнатную температуру, подвешивают на тонкую медную проволоку и взвешивают на специально приспособленных весах с точностью до 0,01 г. Затем его полностью погружают в подставленный стакан с дистиллированной водой, имеющей комнатную температуру, и взвешивают в воде с той же точностью.

Т а б л и ц а 1. Плотность полимерных материалов

Полимерный материал	Плотность, г/см ³
Полиэтилен	0,92-0,96
Полипропилен	0,9
Полиизобутилен	0,91-0,93
Полистирол	1,05-1,08
Фторопласт-3	2,11-2,16
Фторопласт-4	2,2-2,3
Полиметилметакрилат	1,18-1,2
СЭП (сополимер этилена с пропиленом)	0,93-0,95
Винипласт листовой	1,35-1,4
Сополимер винилхлорида с винилацетатом	1,34
Полиуретан	1,2
Пресс-порошки на связующем новолачного или резольного типа	1,4
Полиамид	1,1-1,14
Фаолит	1,5-1,6
Полиэпоксиды	1,19-1,23

Вычисление плотности материала проводят исходя из того, что вес бруска в воздухе и в воде отличается на величину выталкивающей силы воды: $F = m_{\text{H}_2\text{O}}g$, где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса воды в объеме погруженного в нее тела; g — ускорение силы тяжести. Если отнести вес бруска в воздухе к разнице весов бруска в воздухе и в воде: $[mg/(m_{\text{H}_2\text{O}}g) = m/m_{\text{H}_2\text{O}}]$, то можно найти относительную плотность исследуемого материала $[d = m/m_{\text{H}_2\text{O}}]$. Умножив относительную плотность d на плотность воды при данной температуре $[\rho_{\text{H}_2\text{O}}]$ (см. табл. 2), вычисляют плотность материала $[\rho = d\rho_{\text{H}_2\text{O}}]$.

Получите у лаборанта два стандартных бруска из одного материала. Запишите номер образца. Работу проводите вдвоем (каждый работает с одним бруском); полученные результаты работы с образцами одного номера при расчете плотности материала усредните.

Взвесьте брусок, подвесив его на тонкую медную проволоку, с точностью до 0,01 г.

Взвесьте стакан с дистиллированной водой с точностью до 0,01 г.

Т а б л и ц а 2. Плотность воды при различной температуре

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Температура, °С	Плотность, г/см ³
15	0,9991	21	0,9980
16	0,9989	22	0,9978
17	0,9988	23	0,9975
18	0,9986	24	0,9973
19	0,9984	25	0,9970
20	0,9982		

Погрузите брусок (полностью) в стакан с водой, подставив стакан под висящий брусок. Взвесьте брусок в воде с точностью до 0,01 г.

Запишите результаты опыта по форме:

1. Номер образца
 2. Масса разновесов при определении веса бруска в воздухе, m . (г)
 3. Масса разновесов при определении веса бруска в воде, m_1 . (г)
 4. Масса воды в объеме бруска, $m_{\text{H}_2\text{O}} = m - m_1$ (г)
 5. Относительная плотность исследуемого материала, d
 6. Плотность воды при температуре опыта, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ (г/см³)
 7. Плотность исследуемого материала, ρ (г/см³)
 8. Средний результат двух измерений, $\rho_{\text{ср}} \left[\rho_{\text{ср}} = \frac{\rho + \rho_1}{2} \right]$ (г/см³)
- Значение ρ_1 (второе измерение) возьмите у вашего напарника по работе.
9. Название материала (узнайте у лаборанта или преподавателя)
 10. Табличная плотность материала, ρ_m (г/см³)

О П Ы Т 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОРОШКОВ

Удельным объемом называют отношение объема материала к его массе (см³/г). Удельный объем обычно определяют для порошкообразных материалов как объем (см³), занимаемый 1 г порошка при свободном насыпании его.

Порошкообразный материал тем удобнее для переработки (лится под давлением, прессования и др.), чем меньше его удельный объем. Такой порошок содержит меньше воздуха, препятствующего получению качественных изделий.

Получите у лаборанта материал (порошок)* для испытания. Примерно 200 г испытуемого порошка (точность взвешивания 0,1 г) насыпьте в сухой мерный цилиндр — свободно без встряхивания или постукивания. Измерьте по градуировке на стенке цилиндра объем порошка с точностью до 1 мл (1 см³).

Результаты опыта запишите по форме:

1. Номер образца
2. Масса порошка, m (г)
3. Объем порошка, V (см³)
4. Удельный объем порошка, x (см³/г)
5. Усредненный результат двух измерений, $x_{\text{ср}} \left[x_{\text{ср}} = \frac{x + x_1}{2} \right]$ (см³/г)
(второе измерение — удельный объем, найденный вашим напарником по работе)
6. Название материала (узнайте у преподавателя или лаборанта)
7. Удельный объем порошка, $x_{\text{теор}}$ (см³/г)
($x_{\text{теор}}$ узнайте у преподавателя или лаборанта)

О П Ы Т 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Летучие вещества и влагу удаляют из образца при нагревании его до 103—105°C.

В полимерах, подвергаемых переработке в изделия прессованием, литьем под давлением и другими методами, важно содержание летучих веществ, так как они вызывают появление волнистости, разводов, вздутий, пузырей, трещин и коробления изделий.

Содержание летучих веществ выражают в процентах.

Получите у лаборанта материал для определения содержания летучих примесей и бюкс с крышкой (диаметр бюкса ~ 40 мм).

Взвесьте на теххимических весах с точностью до 0,01 г бюкс с крышкой (m_1). Насыпьте в бюкс примерно 5 г исследуемого матери-

* Образец этого же материала (с тем же номером) получает еще один студент. В конце работы результаты усредняются.

ала, закройте крышкой и снова взвесьте с той же точностью (m_2). По разности определите массу навески (m_3).

Поместите открытый бюкс с навеской в термощкаф (температура 103—105°C) на 30 мин, после чего охладите бюкс в эксикаторе, закройте его крышкой и вновь взвесьте (m_4). По разности определите массу навески после термообработки (m_5).

Результаты опыта запишите в таблицу по образцу:

Масса бюкса с крышкой m_1 , г	Масса бюкса с крышкой и навеской, г		Масса навески, г		Содержание летучих веществ, % $x = \frac{m_3 - m_5}{m_3} 100$
	до термообработки m_2	после термообработки m_4	до термообработки m_3	после термообработки m_5	

О П Ы Т 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ

Характеризуя физико-химические свойства полимеров, говорят об их теплостойкости и огнестойкости.

Теплостойкость характеризует способность пластмасс сохранять механические свойства при непрерывном повышении температуры и выражается температурой, при которой под действием заданной нагрузки деформация образца достигает определенного значения. Низкой теплостойкостью (50—60°C) характеризуются полиметилметакрилат, полиуретан, высокой (200—250°C) — фторопласт-4, стеклотекстолиты.

Огнестойкость характеризует устойчивость пластмасс к воспламенению. Для определения огнестойкости существуют различные методы. Упрощенный метод приведен ниже. По этому методу огнестойкостью условно называют способность материала гореть после пребывания его в пламени газовой горелки в течение 1 мин и характеризуют ее одним из трех показателей: 1) образец продолжает гореть более $1/4$ мин; 2) образец продолжает гореть менее $1/4$ мин; 3) образец не загорается в пламени горелки.

Испытания на огнестойкость производят на стандартных образцах размером 120×15×10 мм.

Получите у лаборанта образец для испытания. (**Опыт выполняется под тягой!**) Отрегулируйте пламя газовой горелки так, чтобы его высота была ~ 10 см. Установите горелку под углом 45° к столу.

Образец испытуемого материала укрепите в штативе в горизонтальном положении и внесите его в пламя горелки на 1 мин. Следите за временем по секундомеру.

По истечении минуты закройте кран горелки и, не останавливая секундомер, отметьте время горения бруска вне пламени горелки.

Запишите название материала испытуемого образца и время горения бруска вне пламени горелки (с).

Сравните результат опыта с показателями огнестойкости.

О П Ы Т 5. ИСПЫТАНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОДНОРОДНОСТЬ

Порошкообразные полимерные материалы обычно таблетуют или прессуют. Эти процессы требуют однородности материала. Однородность можно характеризовать, используя представления о дисперсности порошков (линейных размерах отдельных частичек, мм). Однородность порошка тем выше, чем меньше разница линейных размеров отдельных частичек.

Испытание порошкообразных полимерных материалов на однородность проводится путем просеивания порошка через сито с определенным размером отверстий. Содержимое остатка на сите x выражают в процентах от общей массы просеянного порошка. Чем меньше x , тем однороднее испытуемый материал.

Получите у лаборанта материал для испытания и сито № 30 (900 отверстий на 1 см²)*. Взвесьте 20–30 г порошка с точностью до 0,01 г.

Просейте порошок через сито и снова взвесьте его с той же точностью.

Повторите исследование с новой порцией этого материала.

* Для эмульсионных и суспензионных полимеров, перерабатываемых в изделия прессованием и формованием, порошок должен проходить через сито № 30 без остатка.

Вычислите среднее арифметическое из двух определений и охарактеризуйте однородность испытуемого материала.

Результаты опыта сведите в таблицу.

Название материала . . .

Взвешивание	Масса испытуемого материала, г		Масса остатка на сите m_3 , г	Содержание остатка на сите, %	
	до просеивания m_1	после просеивания m_2		$x = \frac{m_3}{m_1} 100$	$x_{\text{ср}}$
1					
2					

РАБОТА 29. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ И УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

(Учебники: 1990, § XIV.2–XIV.3; 1998, § 12.3)

Ц е л ь р а б о т ы — проведение анализа воды на жесткость и умягчение воды методом катионирования.

Жесткость — один из технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод.

Жесткой называют воду с повышенным содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Сумма концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} является количественной мерой жесткости воды:

$$Ж = c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{Mg}^{2+}}.$$

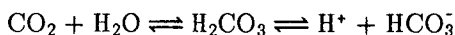
Измеряют жесткость числом миллимолей эквивалентов ионов жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}) в 1 кг воды (ммоль/кг). В связи с тем, что плотность воды близка к единице, жесткость можно измерять в ммоль/дм³ или ммоль/л.

При расчетах, связанных с жесткостью воды, следует учитывать, что $\mathcal{E}(\text{Ca}^{2+}) = 1/2 \text{ Ca}^{2+}$ и $\mathcal{E}(\text{Mg}^{2+}) = 1/2 \text{ Mg}^{2+}$, а $\mathcal{M}_\text{э}(\text{Ca}^{2+}) =$

$= 1/2 M_{\text{и}} (\text{Ca}^{2+}) = 20 \text{ г/моль}^*$ и $M_{\text{э}}(\text{Mg}^{2+}) = 1/2 M_{\text{и}}(\text{Mg}^{2+}) = 12 \text{ г/моль}$. Например: 0,2 г — это масса 0,01 моль или 10 ммоль эквивалентов Ca^{2+} .

Различают жесткость воды общую $J_{\text{о}}$, карбонатную $J_{\text{к}}$ и некарбонатную $J_{\text{нк}}$.

В связи с тем, что в воздухе достаточно велико содержание CO_2 , в природной воде есть растворенный диоксид углерода. Протекает взаимодействие CO_2 с H_2O :



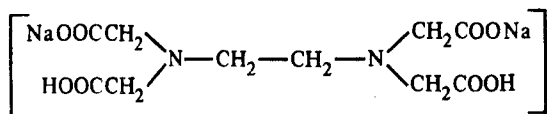
результатом которого является образование гидрокарбонат-иона. Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде, эквивалентная содержанию иона HCO_3^- , определяет карбонатную жесткость воды, а концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , эквивалентная всем прочим анионам (SO_4^{2-} , Cl^- и т.д.), — некарбонатную. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости составляет общую жесткость воды.

Использование природной воды в технике требует ее предварительной очистки, в том числе умягчения (снижения жесткости до определенной нормы). В настоящее время для умягчения воды широко используют ионный обмен.

При контроле качества воды определяют ее жесткость. Для определения общей жесткости применяют метод комплексонометрии. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии аммиачного буферного раствора (рН 10,0) и индикатора раствором комплексона III до перехода розовой окраски в голубую.

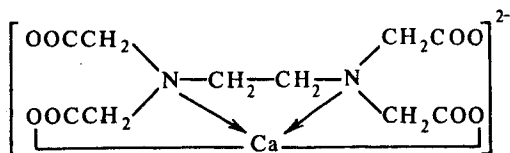
При анализе применяют один из индикаторов: кислотный хром синий К или эриохром черный Т. В присутствии ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} эти индикаторы окрашиваются в розовый цвет, в отсутствие — в голубой.

Комплексон III — двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:



* $M_{\text{э}}$ — молярная масса эквивалентов; $M_{\text{и}}$ — молярная масса иона.

При титровании жесткой воды раствором комплексона III образуется внутрикомплексное соединение

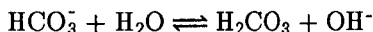


т.е. связываются ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Поэтому в конце титрования индикатор изменяет окраску, раствор становится голубым.

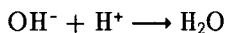
Определение карбонатной жесткости воды J_K сводится к изменению концентрации гидрокарбонат-иона HCO_3^- и тем самым эквивалентной этим ионам концентрации ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} . Анализ проводят методом нейтрализации. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии метилового оранжевого раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в оранжевую.

Метиловый оранжевый — кислотно-основной индикатор, изменяющий свою окраску от красной при $\text{pH} < 3,1$ до желтой при $\text{pH} > 4,4$. В точке перехода метиловый оранжевый имеет оранжевую окраску.

Анион HCO_3^- в воде гидролизуется:



Поэтому при условии $J_{\text{к}} > 0$ вода имеет щелочную реакцию среды и метиловый оранжевый в ней окрашен в желтый цвет. При титровании раствором HCl такой воды протекает реакция нейтрализации:



Ионы H^+ нейтрализуют количество ионов OH^- , эквивалентное концентрации иона HCO_3^- .

Анализ воды на жесткость предполагает обычно:

- определение общей жесткости $J_{\text{О}}$;
- определение карбонатной жесткости $J_{\text{К}}$;
- вычисление некарбонатной жесткости $J_{\text{НК}} = J_{\text{О}} - J_{\text{К}}$.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие катионы называют ионами жесткости?
2. Какой технологический показатель качества воды называют жесткостью?
3. Почему жесткую воду нельзя применять для генерации пара на тепловых и атомных электростанциях?
4. Какой метод умягчения воды называют термическим? Какие химические реакции протекают при умягчении воды этим методом?
5. Как осуществляют умягчение воды методом осаждения? Какие реагенты используют? Какие реакции протекают?
6. Можно ли умягчить воду с помощью ионного обмена?
7. Какой процесс следует проводить для умягчения воды: катионирования или анионирования? Почему? Составьте уравнения реакций, протекающих при умягчении воды с помощью ионного обмена.
8. Как определяют общую жесткость воды?
9. Как определяют карбонатную жесткость воды?
10. Как находят некарбонатную жесткость воды?
11. Общая жесткость воды равна 4 ммоль/л. Через ионнообменный фильтр пропущено 100 л H_2O . Сколько молей эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} задержано фильтром, если известно, что жесткость снизилась до 0,5 ммоль/л. *Ответ:* 0,35 моль эквивалентов ионов жесткости.
12. На титрование 200 мл H_2O израсходовано 8 мл 0,1 н. раствора комплексона III. Вычислите общую жесткость воды. *Ответ:* 4 ммоль/л.
13. Определите карбонатную жесткость, если на титрование 200 мл H_2O израсходовано 8 мл 0,05 н. раствора HCl . *Ответ:* 2 ммоль/л.
14. Вычислите общую, карбонатную и некарбонатную жесткость воды, если: а) на титрование 200 мл H_2O израсходовано 7,6 мл 0,05 н. комплексона III; б) на титрование 100 мл H_2O — 1,5 мл 0,1 н. HCl . *Ответ:* 1,9; 1,5; 0,4 ммоль/л.

Примечание. Следует еще раз обратить внимание на то, что жесткость измеряется в ммоль/л частиц, состав которых $1/2 \text{Ca}^{2+}$ и $1/2 \text{Mg}^{2+}$, т.е. в ммоль/л эквивалентов ионов жесткости.

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ *

Отберите мерным цилиндром 100 мл воды и перенесите ее в коническую колбу; добавьте к исследуемой воде 5 мл аммиачного буферного раствора и 5–7 капель индикатора кислотного хром синего К или несколько кристалликов (на кончике шпателя) эриохром черного Т.

Приготовленную пробу медленно при постоянном перемешивании оттитруйте раствором комплексона III до перехода розовой окраски индикатора в голубую. Результат титрования запишите.

Повторите титрование еще раз. Если результаты двух титрований совпадут ($\Delta V \leq 0,1$ мл), рассчитайте общую жесткость воды. В противном случае оттитруйте еще одну пробу воды. Найдите средний объем раствора комплексона III, израсходованный на титрование воды.

Общую жесткость воды рассчитывают по закону эквивалентов [ммоль/л]:

$$Ж_0 = \frac{V_2 c_{\text{ЭК}}(2) 1000}{V_1},$$

где V_1 — объем анализируемой воды, мл; V_2 — объем раствора комплексона III, мл; $c_{\text{ЭК}}(2)$ — молярная концентрация эквивалентов раствора комплексона III, моль/л; 1000 — коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

Результаты опыта сведите в таблицу:

Объем раствора комплексона III V_2	Молярная концентрация эквивалентов комплексона III $c_{\text{ЭК}}(2)$	Объем исследуемой пробы воды V_1	Общая жесткость воды $Ж_0$

* Прежде чем приступить к выполнению эксперимента, внимательно изучите раздел «Титрование» во Введении к сборнику лабораторных работ.

О П Ы Т 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ И НЕКАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Отберите мерным цилиндром 100 мл воды и перенесите ее в коническую колбу. Добавьте к исследуемой воде несколько капель метилового оранжевого, чтобы окраска раствора в колбе по интенсивности была близкой к окраске контрольного раствора с этикеткой «до титрования».

Приготовленную пробу оттитруйте раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в оранжевую (но не розовую! См. контрольные растворы.) Результат титрования запишите.

Повторите титрование еще раз. Если результаты двух титрований совпадут ($\Delta V \leq 0,1$ мл), рассчитайте карбонатную жесткость воды. В противном случае оттитруйте еще одну пробу воды. Найдите средний объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование воды.

Рассчитываем карбонатную жесткость воды по закону эквивалентов (ммоль/л):

$$Ж_K = \frac{V_2 c_{ЭК(2)} 1000}{V_1},$$

где V_1 — объем анализируемой воды, мл; V_2 — объем раствора HCl , мл; $c_{ЭК(2)}$ — молярная концентрация эквивалентов раствора HCl , моль/л; 1000 — коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

Некарбонатную жесткость воды $Ж_{НК}$ находят по разности

$$Ж_{НК} = Ж_О - Ж_K.$$

Результаты опыта сведите в таблицу:

Объем раствора HCl V_2	Молярная кон- центрация экви- валентов раство- ра HCl $c_{ЭК(2)}$	Объем исследуе- мой пробы воды V_1	Жесткость воды	
			карбонат- ная $Ж_K$	некарбонат- ная $Ж_{НК}$

О П Ы Т 3. УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ КАТИОНИРОВАНИЯ

Через фильтр (колонку, заполненную катионитом) пропустите 300–400 мл водопроводной воды. Скорость фильтрования регулируется зажимом и не должна превышать 15 капель в минуту. Умягченную воду соберите в стакан, ополоснутый первыми порциями фильтрата.

Коническую колбу и мерный цилиндр ополосните умягченной водой. Определите общую жесткость умягченной воды (см. опыт 1).

Результаты опыта сведите в таблицу:

Объем раствора комплексона III V_2	Молярная концентрация эквивалентов комплексона III $c_{\text{ЭК}}(2)$	Объем исследуемой пробы воды V_1	Общая жесткость воды после катионирования J'_0

Рассчитайте число ммоль эквивалентов ионов жесткости, поглощенных катионитом из каждого литра водопроводной воды.

Закончите отчет записью уравнений процессов, протекающих при катионировании для случаев: а) Н-катионита; б) Na-катионита.

Р А Б О Т А 30. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ

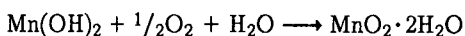
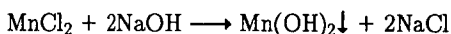
(Учебники: 1990, § XIV.2–XIV.3; 1998, § 12.3)

Ц е л ь р а б о т ы — определение содержания растворенного в воде кислорода иодометрическим методом объемного анализа.

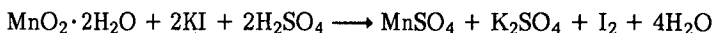
Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Она растворяет органические и неорганические примеси, содержащиеся в почве, атмосфере, растительности и т.п. Среди растворенных примесей в воде есть кислород O_2 . Кислород — сильный окислитель, в его присутствии значительно возрастает скорость коррозии металлического оборудования, находящегося в контакте с природной водой. Поэтому его содержание в воде

строго регламентируется и тщательно контролируется. Так, например, действующие в настоящее время нормы на тепловых электрических станциях (ТЭС) предусматривают для воды, из которой генерируется водяной пар, содержание кислорода 5–40 мкг/кг (в зависимости от типа парогенератора). Контроль за содержанием растворенного кислорода может осуществляться разными аналитическими методами.

В настоящей работе рассматривается иодометрический метод определения концентрации O_2 , основанный на способности соединений Mn ($MnCl_2$, $MnSO_4$) количественно связывать кислород в щелочной среде:

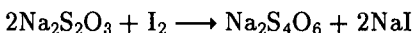


Дигидрат диоксида марганца $MnO_2 \cdot 2H_2O$ (малорастворимое соединение коричневого цвета) является сильным окислителем. Он образуется в количестве, строго эквивалентном содержанию растворенного кислорода. Поэтому, определив количество образовавшегося дигидрата, можно рассчитать содержание в воде O_2 . Определение $MnO_2 \cdot 2H_2O$ основано на взаимодействии последнего с иодидом калия в кислой среде, протекающем с выделением свободного иода:



Количество образующегося иода эквивалентно количеству реагирующего дигидрата диоксида марганца.

Иодометрическое определение содержания O_2 в воде заканчивают титрованием свободного иода раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски:



Концентрацию растворенного кислорода рассчитывают исходя из соотношения, устанавливающего эквивалентность реагентов в химических реакциях, протекающих в водных растворах:

$$V_1 c_{ЭК(1)} = V_2 c_{ЭК(2)},$$

где V_1 — объем анализируемой пробы воды, мл; V_2 — объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование пробы, мл; $c_{ЭК(1)}$ — молярная концентрация эквивалентов кислорода, растворенного в

воде — $c(1/4\text{O}_2)$, моль/л*; $c_{\text{эк}(2)}$ — молярная концентрация эквивалентов раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, моль/л.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте примеси природных вод в зависимости от размера частиц. К какой группе примесей относится растворенный в воде кислород?
2. Охарактеризуйте примеси природных вод по их химическому составу и отнесите кислород к одной из них.
3. Чем вызвана необходимость контроля содержания кислорода в воде на тепловых электрических станциях.
4. Какие соединения количественно связывают кислород, растворенный в воде, в ходе анализа воды на содержание в ней O_2 ? Составьте уравнения реакций.
5. Составьте уравнение реакции, которая протекает при титровании анализируемого раствора иодидом калия в кислой среде. Как устанавливают в этом случае конец титрования?
6. Как устанавливают конец титрования при определении концентрации свободного иода с помощью тиосульфата натрия?

О П Ы Т 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ

В коническую колбу вместимостью 250 мл мерным цилиндром налейте 100 мл водопроводной воды. Пипеткой отмерьте 1 мл раствора хлорида или сульфата марганца (MnCl_2 или MnSO_4 ** и добавьте его в колбу с анализируемой пробой. Чистой пипеткой отмерьте 1 мл щелочного раствора иодида калия ($\text{KI} + \text{KOH}$ *** и тоже внесите его в анализируемую пробу. Колбу закройте пробкой и тщательно, но осторожно перемешайте раствор. Оставьте колбу на столе на 3–4 мин.

* В окислительно-восстановительных реакциях, протекающих при определении концентрации O_2 , эквивалент кислорода $\mathcal{E}(\text{O}_2) = 1/4\text{O}_2$, а эквивалент тиосульфата $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

** 425 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или 400 г $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 л раствора.

*** 700 г $\text{KOH} + 150$ г KI в 1 л раствора.

Опишите признаки протекающих реакций и составьте их уравнения.

Из бюретки добавьте в колбу с анализируемой пробой 3 мл раствора серной кислоты*, закройте колбу пробкой и, осторожно перемешивая содержимое, добейтесь полного растворения осадка. Оставьте колбу на столе на 2–3 мин.

Опишите признаки протекающей реакции и составьте ее уравнение.

Приготовленную пробу оттитруйте раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ **. Раствор тиосульфата добавляйте к анализируемой пробе по каплям до тех пор, пока цвет раствора не станет бледно-желтым. Затем введите в колбу несколько капель растворенного крахмала*** и продолжайте титрование до исчезновения окраски.

Повторите опыт. Результаты двух титрований не должны отличаться друг от друга более чем на 0,2 мл. В случае большей разницы сделайте анализ еще раз. Найдите средний объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы, V_2 .

Результаты опыта сведите в таблицу:

Объем раствора тиосульфата V_2 , мл	Молярная концентрация эквивалентов раствора тиосульфата $c_{\text{эк}}(2)$, моль/л	Объем анализируемой пробы V_1 , мл	Молярная концентрация эквивалентов кислорода в анализируемой пробе $c_{\text{эк}}(1)$, моль/л

Зная молярную концентрацию эквивалентов кислорода, растворенного в воде, рассчитайте его массу (мкг/л). При расчете учтите, что $\text{Э}(\text{O}_2) = 1/4 \text{O}_2$ и молярная масса $\text{Э}(\text{O}_2)$ равна 8 г/моль.

* Концентрированную H_2SO_4 разбавляют дистиллированной водой (1:4).

** 0,01 н. раствор: 2,48 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,04 г Na_2CO_3 в 1 л раствора.

*** Водный раствор с массовой долей крахмала 0,5%.

О П Ы Т 2. КОНТРОЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Получите у лаборанта колбу с раствором для проведения контрольного анализа на содержание растворенного кислорода. Проведите анализ по схеме, предложенной в опыте 1, и результаты анализа сведите в таблицу. Рассчитайте массовую концентрацию (мкг/л) растворенного кислорода в контрольной пробе. Проверьте результат (по номеру колбы) у преподавателя или лаборанта.

РАБОТА 31. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

(Учебники: 1990, § VII.5, XVI.1; 1998, § 9.8)

Ц е л ь р а б о т ы — изучение принципов действия и характеристик кислородно-водородного топливного элемента.

Устройства, в которых химическая энергия окислителя и восстановителя, непрерывно и раздельно подаваемых к электродам, непосредственно превращается в электрическую энергию, называют топливными элементами. В наиболее простом виде топливный элемент состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды содержат катализаторы и имеют высокоразвитую поверхность. Ионными проводниками служат водные растворы электролитов, ионообменные мембраны, расплавленные или твердые электролиты. В качестве окислителя, как правило, используют кислород воздуха, восстановителя — водород и гидразин N_2H_4 . Соответственно элементы называются воздушно-водородными или воздушно-гидразиновыми. Наиболее простыми в эксплуатации являются низкотемпературные топливные элементы, работающие при температуре не выше $100^\circ C$. Однако для ускорения реакций на электродах рабочую температуру в некоторых элементах повышают до $200^\circ C$ (среднетемпературные элементы) и до $600\text{--}1000^\circ C$ (высокотемпературные элементы).

Топливные элементы характеризуются рядом параметров и в первую очередь ЭДС, напряжением и мощностью. Электродвижущую силу элемента E рассчитывают по уравнению

$$E_3 = -\Delta G / nF,$$

где ΔG — энергия Гиббса химической реакции, протекающей в элементе; n — число электронов, приходящихся на 1 молекулу восстановителя; F — постоянная Фарадея.

Напряжение элемента меньше ЭДС на величину поляризации электродов ΔE_3 и падения напряжения ΔU из-за электрического сопротивления в проводниках первого и второго рода

$$U = E_3 - \Delta E_3 - \Delta U.$$

Мощность элемента определяют произведением напряжения на ток:

$$N = UI.$$

Напряжение и мощность элемента могут быть повышены путем уменьшения поляризации и сопротивления проводников, что достигается применением катализаторов, увеличением поверхности электродов, рабочей температуры, концентрации или давления реагентов и уменьшением толщины электролита. Напряжение элемента уменьшается с увеличением генерируемого в нем тока. Кривая зависимости напряжения элемента от тока получила название вольт-амперной кривой.

Кислородно-водородный элемент. Установка для изучения кислородно-водородного элемента (рис. 26) состоит из топливного эле-

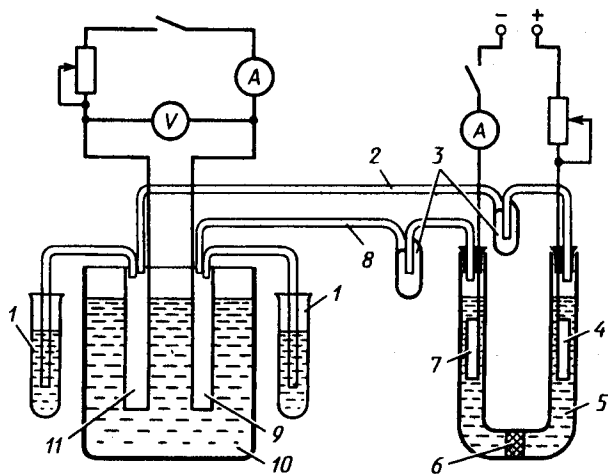


Рис. 26. Схема установки для изучения топливного элемента:

1 - гидравлические затворы; 2 - трубки для подачи кислорода; 3 - ловушка-осушитель; 4 - кислородный электрод электролизера; 5 - электролит; 6 - диафрагма; 7 - водородный электрод электролизера; 8 - трубки для подачи водорода; 9 - водородный электрод топливного элемента; 10 - раствор электролита элемента; 11 - кислородный электрод топливного элемента

мента, электролизера и их внешних электрических цепей. Топливный элемент состоит из двух электродов 9 и 11 и раствора электролита 10 — 6М раствора КОН. Электроды представляют собой пористые пластины (угольные или никелевые), активированные катализатором. Кислород и водород подают в камеры для газов, которые создаются у каждого электрода за счет зазора между двумя его половинами *. Неиспользованные в элементе газы выпускают через гидравлические затворы 1.

Электролизер представляет собой U-образную стеклянную трубку, заполненную 6 М раствором щелочи и разделенную пористой диафрагмой 6 на анодное и катодное пространство. В качестве материалов электродов 7 и 4 могут быть использованы никель или графит. Полученные в электролизере газы освобождаются от брызг электролита в ловушке-осушителе 3 и подаются в топливный элемент за счет небольшого перепада давления между электролизером и топливным элементом **.

Электролизер подключен к внешнему источнику постоянного тока через регулируемое сопротивление и амперметр.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие устройства называют топливными элементами?
2. Какими способами можно ускорить электродные реакции в топливных элементах?
3. Приведите реакции, протекающие на катоде и аноде кислородно-водородного топливного элемента, и токообразующую реакцию элемента.
4. Рассчитайте значения равновесных потенциалов водородного и кислородного электродов и их разность при pH 1,0 и 14,0 (давление водорода и кислорода равно атмосферному, температура 298 К). *Ответ:* -0,06; 1,17 и 1,23 В; -0,828; +0,401 и 1,23 В.

* Две половины электрода соединяются прокладками. Зазоры могут быть также между пористой и металлической непористой никелевой пластиной (токоотводом).

** При работе нельзя допускать смешивания водорода и кислорода во избежание взрыва.

О П Ы Т 1. ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ КРИВАЯ ЭЛЕМЕНТА

Вольт-амперная кривая показывает зависимость напряжения элемента от плотности тока.

Соберите установку для изучения топливного элемента (см. рис. 26). Включите электролизер и в течение 10 мин пропускайте кислород и водород через элемент при разомкнутой внешней цепи топливного элемента. Запишите напряжение. Продолжая пропускать кислород и водород через топливный элемент, замкните его внешнюю цепь и, повышая плотность тока, записывайте напряжение элемента.

Максимальная плотность тока определяется условием приближения напряжения элемента к нулю. Снимите 4—6 показаний.

При оформлении результатов опыта рассчитайте ЭДС элемента, принимая, что давление водорода и кислорода равно 1 (стандартное значение энергии Гиббса реакции см. приложение IV).

Результаты опыта внесите в таблицу и постройте график зависимости напряжения и мощности от плотности тока. Объясните причину отклонения напряжения от ЭДС и уменьшения напряжения элемента при повышении плотности тока.

Плотность тока, A/m^2	
Напряжение, В	
Мощность, Вт	
Отношение U/E^0	

О П Ы Т 2. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА НАПРЯЖЕНИЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

В качестве электродов рекомендуется использовать пористые никелевые или угольные пластины.

Катализатором водородного электрода могут быть платина, палладий или никель, катализатором кислородного электрода — серебро, платина или активированный уголь.

Для нанесения катализатора на электрод используют один из

следующих методов: электрохимический, химический, пропитки, напыления, прессования со спеканием.

Электрохимический метод заключается в катодном восстановлении металла (в электролизере) из раствора его соли. Таким способом можно получить катализаторы: платиновый — из солянокислого раствора H_2PtCl_6 , палладиевый — из солянокислого раствора PdCl_2 , никелевый — из раствора NiSO_4 .

Химический метод заключается в восстановлении металла из раствора его соли с помощью газообразного водорода, гидразина N_2H_4 , формальдегида CH_2O , борогидрида натрия NaBH_4 . Таким способом можно получить платиновый, никелевый, палладиевый и серебряный катализаторы.

Пропитка заключается в погружении электрода в раствор соли катализатора с последующей обработкой водородом или раствором восстановителя: N_2H_4 , CH_2O или NaBH_4 . Можно также провести катодную обработку (в электролизере) пористого электрода, пропитанного раствором катализатора.

Катализатор может быть нанесен методом газопламенного или вакуумного напыления металла, а также в виде порошка напрессован на пористый электрод.

Получите у лаборанта два анода и два катода с различными катализаторами.

Для проведения работы соберите установку (см. рис. 26). Пропустите в течение 10 мин кислород и водород через элемент при разомкнутой внешней цепи. Запишите напряжение. Продолжая пропускать водород и кислород через элемент, замкните внешнюю цепь элемента и подберите сопротивление таким образом, чтобы плотность тока была 5 мА/см^2 . Запишите напряжение элемента.

Замените анод электродом, имеющим другой катализатор. Повторите опыт.

Замените катод электродом, имеющим другой катализатор. Снова повторите опыт.

Результаты опыта сведите в таблицу:

Катализатор		Напряжение элемента, В	
катода	анода	при разомкнутой цепи	под нагрузкой

Запишите уравнения катодной, анодной и токообразующей реакций. Объясните механизм влияния катализатора на напряжение элемента.

РАБОТА 32. АККУМУЛЯТОРЫ

(Учебники: 1990, § VII.2, XVI.1; 1998, § 9.8)

Ц е л ь р а б о т ы — изучение свинцового и щелочного аккумуляторов, а также использование элемента Даниэля — Якоби в режиме аккумулятора.

В аккумуляторах под воздействием внешнего тока накапливается химическая энергия, которая затем превращается в электрическую. Процесс преобразования электрической энергии в химическую (аккумуляция энергии) называют зарядом аккумулятора. Процесс превращения химической энергии в электрическую называют разрядом аккумулятора.

При заряде аккумулятор работает как электролизер. Его напряжение U_3 больше ЭДС на величину поляризации ΔE_3 и омических потерь напряжения ΔU_3 :

$$U_3 = E_3 + \Delta E_3 + \Delta U_3.$$

Зарядное напряжение возрастает во времени и с увеличением тока. Кривая изменения зарядного напряжения аккумулятора во времени называется зарядной кривой.

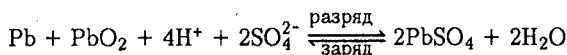
При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент. Напряжение его при разряде меньше ЭДС на величину поляризации ΔE_p и омических потерь напряжения ΔU_p :

$$U_p = E_3 - \Delta E_p - \Delta U_p.$$

Разрядное напряжение уменьшается и во времени, и с увеличением тока. Кривая изменения разрядного напряжения во времени называется разрядной кривой.

Наиболее распространенными в настоящее время являются свинцовые аккумуляторы, в которых положительным электродом служит диоксид свинца, а отрицательным — металлический свинец. В качестве электролита применяют раствор серной кислоты, поэтому свинцовые аккумуляторы называют еще кислотными.

Суммарная реакция в аккумуляторе:



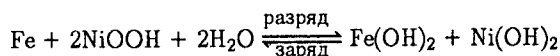
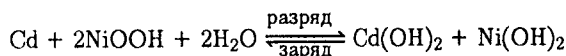
При разряде степень окисления свинца на положительном электроде уменьшается от +4 до +2, а на отрицательном электроде растет от 0 до +2. При заряде окислительно-восстановительные процессы идут в обратном направлении.

ЭДС аккумулятора равна

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right].$$

ЭДС растет с увеличением активности ионов водорода и сульфат-ионов, что и происходит при заряде аккумулятора. Зная концентрацию серной кислоты, можно определить ЭДС аккумулятора.

Кроме свинцовых широко применяются никель-кадмиевые и никель-железные щелочные аккумуляторы. Суммарные реакции в этих аккумуляторах:



Отрицательными электродами в этих аккумуляторах служат соответственно кадмий и железо, положительным электродом — гидроксид никеля (III). Электролитом является раствор гидроксида калия.

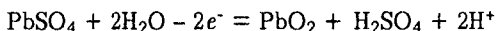
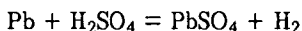
Контрольные вопросы и задачи

1. Какие устройства называют аккумуляторами?
2. Какие факторы определяют напряжение аккумулятора при заряде и разряде?
3. Какие основные процессы протекают на электродах свинцового аккумулятора при его разряде и заряде?
4. Пользуясь справочными данными (см. приложение XV), рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора для 298 К при плотности серной кислоты 1,22 г/см³. *Ответ:* 2,05 В.
5. Пользуясь справочными данными (см. приложение XV), определите плотность и концентрацию серной кислоты в свинцовом аккумуляторе, ЭДС которого равна 2,11 В. *Ответ:* 1,26 г/см³ и 4,66 моль/л.

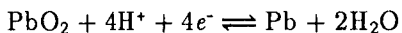
6. Какие вам известны аккумуляторы со щелочным электролитом?
7. Приведите уравнения суммарных реакций, протекающих в никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторах.

О П Ы Т 1. ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВИНЦОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Процесс получения активного слоя на пластинах свинцового аккумулятора называют формированием электродов. Формирование зависит от типа электродов аккумулятора. В зависимости от способа приготовления различают два типа электродов: поверхностные и пастированные. Поверхностный электрод представляет собой свинцовую пластину, на поверхности которой формируется слой активного вещества. Для этого проводят анодную обработку свинца в растворе серной кислоты (массовая доля H_2SO_4 10–20%), содержащем 10–15 г/л перхлората калия. На электроде идут реакции, продуктом которых является диоксид свинца:



Один из электродов подвергают катодной обработке, в результате которой диоксид свинца превращается в губчатый свинец:



Таким образом, после формирования активный слой положительного электрода состоит в основном из диоксида свинца, а отрицательного — из губчатого свинца.

Пастированные электроды изготавливают из пасты, которая наносится в полости свинцовой решетки. Паста может быть нанесена во внутрь свинцовой перфорированной решетки или полимерной трубки со свинцовым токоотводом. Соответственно пластины называются решетчатыми и панцирными.

Пасту готовят из свинцового порошка и серной кислоты, поэтому она содержит сульфат свинца, свинец, оксид свинца и серную кислоту. Формирование пастированных электродов производят также анодной обработкой, при которой паста в основном превращается в диоксид свинца. Отрицательный электрод затем подвергается катодной обработке, в результате которой в активной массе образуется губчатый свинец.

Для проведения опыта получите лабораторный стакан с крыш-

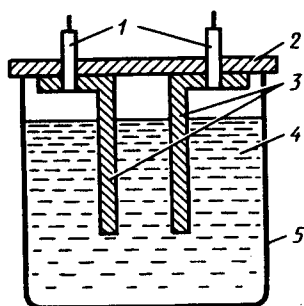


Рис. 27. Ячейка для изучения свинцового аккумулятора:
1 - токоотводы; 2 - крышка; 3 - свинцовые пластины; 4 - раствор электролита; 5 - стакан

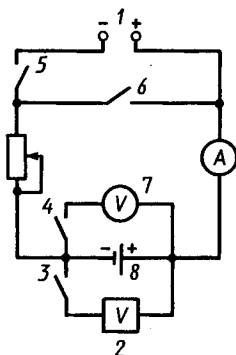


Рис. 28. Электрическая схема установки для изучения работы аккумулятора:
1 - внешний источник постоянного тока; 2 - высокоомный катодный вольтметр; 3, 4, 5, 6 - ключи; 7 - вольтметр; 8 - аккумулятор

кой, к которой прикреплены свинцовые пластины с токоотводами, и залейте в него раствор серной кислоты (массовая доля H_2SO_4 15%) (рис. 27).

Соберите установку (рис. 28) для формирования активного слоя поверхностных свинцовых электродов и разряда аккумулятора.

С помощью вольтметра 7 убедитесь в отсутствии разности потенциалов между электродами аккумулятора 8. Соедините электроды с внешним источником тока 1 (включен ключ 5) и проведите первый цикл формирования пластин аккумулятора в течение 10 мин при плотности тока $200\text{--}300 \text{ А/м}^2$. Отключите источник внешнего тока, определите и запишите напряжение на клеммах пластин вольтметром 7. Затем поменяйте полюса у аккумулятора, включите ключом 5 внешний источник тока и проведите второй цикл формирования электродов в течение 10 мин при плотности тока $200\text{--}300 \text{ А/м}^2$. Отключите внешний источник тока, определите и запишите напряжение на клеммах аккумулятора. Затем с помощью ключа 6 замкните внешнюю цепь и проведите разряд аккумулятора при плотности тока $200\text{--}300 \text{ А/м}^2$, пока напряжение не упадет до 1,7 В. Фиксируйте изменение напряжения во времени (4–6 раз).

Постройте кривую изменения напряжения аккумулятора во времени (разрядную кривую).

Запишите уравнения реакций на электродах, происходящих при первом и втором циклах формирования электродов и при разряде аккумулятора.

О П Ы Т 2. ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА

В опыте изучают вольт-амперные характеристики либо промышленных аккумуляторов (батарей аккумуляторов), либо лабораторных аккумуляторов, изготовленных по методу, описанному в опыте 1. Электрическую схему установки см. рис. 28.

Получите у лаборанта свинцовый аккумулятор или батарею аккумуляторов, с помощью денсиметра определите плотность раствора электролита. Катодным вольтметром 2 определите ЭДС аккумулятора, а вольтметром 7 — его напряжение при разомкнутой внешней цепи. Включите аккумулятор ключом 5 в цепь заряда и, постепенно повышая ток, записывайте напряжение на клеммах, измеряемое вольтметром 7 (4–6 показаний). Отключите аккумулятор, когда начнется выделение пузырьков газа. Замерьте ЭДС вольтметром 2 и напряжение аккумулятора при разомкнутой внешней цепи вольтметром 7. Включите аккумулятор ключом 6 в режим разряда и, постепенно повышая ток, записывайте напряжение на его клеммах (4–6 показаний). Выключите аккумулятор, когда напряжение упадет до 1,7 В. После этого определите вольтметром 7 напряжение аккумулятора при разомкнутой цепи.

Результаты опыта запишите в таблицу:

Ток, А	Плотность тока, А/м ²	Напряжение аккумулятора, В	
		при заряде	при разряде
0			

Рассчитайте ЭДС аккумулятора до его заряда на основании данных о плотности раствора кислоты (см. приложение XV). Постройте кривую зависимости напряжения от плотности тока (вольт-амперные кривые) при заряде и разряде. Запишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции при заряде и разря-

де. Объясните причину отклонения напряжения от ЭДС и изменения напряжения при увеличении зарядного и разрядного тока.

О П Ы Т 3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АККУМУЛЯТОРА

Опыт проводится на той же установке, что и опыт 2.

Получите у лаборанта аккумулятор или батарею аккумуляторов и растворы H_2SO_4 , плотность которых 1,3; 1,2 и 1,1 г/см³. Заполните аккумулятор раствором H_2SO_4 ($\rho = 1,3$ г/см³).

Определите вольтметром 2 напряжение аккумулятора при разомкнутой внешней цепи. Замкните внешнюю цепь ключом 6 (см. рис. 28) и с помощью регулируемого сопротивления увеличивайте ток в цепи, пока напряжение не упадет до 1,7 В. Фиксируйте (4–6 раз) напряжение аккумулятора при изменении тока в цепи. Повторите опыт с раствором кислоты, плотность которого 1,2 г/см³, а затем с раствором кислоты, плотность которого 1,1 г/см³ *.

При оформлении результатов опыта:

а) запишите уравнения реакций, происходящих при разряде аккумулятора;

б) рассчитайте ЭДС аккумулятора при заданных значениях плотности кислоты и сравните их с экспериментальными данными (в расчетах используйте приложение XV);

в) постройте вольт-амперную кривую при разряде аккумулятора;

г) объясните причину изменения напряжения аккумулятора при увеличении тока;

д) объясните влияние концентрации кислоты на вольт-амперные кривые аккумулятора.

О П Ы Т 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Получите у лаборанта никель-кадмиевый или никель-железный аккумулятор или батарею этих аккумуляторов. Пользуясь схемой рис. 28, определите ЭДС вольтметром 2 и напряжение при разомкнутой внешней цепи вольтметром 7. Ключом 5 подключите аккумуля-

* Если опыт рассчитан на 2 ч, то рекомендуется проводить его бригадой из трех человек, каждый из которых работает с аккумулятором с одним раствором кислоты.

лятор к источнику постоянного тока 1. С помощью регулируемого сопротивления повышайте зарядный ток, пока напряжение на клеммах аккумулятора не достигнет 2,0 В (напряжение на клеммах батареи аккумуляторов должно быть больше в n раз, где n — число последовательно соединенных аккумуляторов). При повышении тока фиксируйте (4–6 раз) значение напряжения на клеммах аккумулятора.

Отключите аккумулятор и замерьте его ЭДС вольтметром 2 и напряжение при разомкнутой внешней цепи вольтметром 7. Включите аккумулятор в режим разряда ключом 6. Постепенно повышайте ток, пока напряжение аккумулятора не упадет до 0,8 В.

При изменении тока фиксируйте (4–6 раз) изменение напряжения аккумулятора. Отключите аккумулятор и определите напряжение при разомкнутой внешней цепи.

При оформлении результатов опыта:

а) запишите уравнения реакций на электродах и в аккумуляторе при заряде и разряде;

б) рассчитайте ЭДС аккумулятора, принимая активность воды равной единице, и сравните с экспериментально измеренной ЭДС;

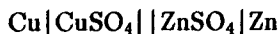
в) постройте вольт-амперную кривую при заряде и разряде аккумулятора;

г) объясните причину отклонения напряжения аккумулятора, измеренного вольтметром при разомкнутой внешней цепи, от ЭДС аккумулятора;

д) объясните причину различия между напряжением аккумулятора под нагрузкой и напряжением при разомкнутой внешней цепи. В чем причина изменения разрядного и зарядного напряжений при увеличении тока в цепи?

О П Ы Т 5. ИСПЫТАНИЕ ЭЛЕМЕНТА ДАНИЭЛЯ — ЯКОБИ В РЕЖИМЕ АККУМУЛЯТОРА

Элемент Даниэля — Якоби



может работать в обратимом режиме, т.е. в режиме разряда и заряда. В этом случае элемент выполняет роль аккумулятора. Такой аккумулятор состоит из медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди, и цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка. Электроды соединены друг с другом с помощью электрохимического ключа.

Соберите прибор, используя Н-образный сосуд с разделительной диафрагмой (см. рис. 22, а) или два стакана, соединенных электролитическим ключом (см. рис. 22, б). Сосуды предварительно промойте проточной водой и затем заполните на $\frac{2}{3}$ объема 1 М растворами CuSO_4 и ZnSO_4 . Медные и цинковые пластины или стержни зачистите наждачной бумагой, промойте проточной водой и погрузите в сосуды с растворами их собственных солей. Электрические характеристики аккумулятора изучают с помощью установки, приведенной на рис. 28. Катодным вольтметром 2 (рис. 28) измерьте ЭДС, а вольтметром 7 — напряжение аккумулятора при разомкнутой внешней цепи.

Включите ключом 6 аккумулятор в режим разряда и постепенно повышайте ток, пока напряжение не упадет до 0,3–0,4 В. При изменении тока записывайте (4–6 раз) напряжение. Отключите аккумулятор и замерьте ЭДС вольтметром 2, а напряжение при разомкнутой внешней цепи — вольтметром 7.

Ключом 5 включите аккумулятор в цепь заряда. Постепенно повышайте ток, пока напряжение не достигнет значения 2,0 В. Фиксируйте (4–6 раз) напряжение при каждом изменении тока. Отключите аккумулятор и определите его ЭДС и напряжение при разомкнутой внешней цепи.

При оформлении результатов опыта:

а) запишите уравнения реакций на медном и цинковом электродах, протекающих при разряде и заряде;

б) рассчитайте ЭДС, принимая активности ионов цинка и меди равными 1, и сравните ее с опытными данными;

в) постройте вольт-амперную кривую при заряде и разряде аккумулятора;

г) объясните причину отклонения напряжения от ЭДС при разомкнутой цепи. В чем отличие напряжения при разряде и заряде аккумулятора от напряжения при разомкнутой внешней цепи?

д) объясните влияние тока на его напряжение при разряде и заряде аккумулятора.

РАБОТА 33. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ (ХЕМОТРОНЫ)

(Учебник, § XVI.2)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с электрохимическим интегратором, медным кулонометром и хемотронным диодом.

Электрохимическими преобразователями (хемотронами) называют приборы и отдельные элементы устройств, принцип действия которых основан на законах электрохимии. К ним относятся электрохимические интеграторы количества электричества, управляемые сопротивления, хемотронные диоды и др.

В соответствии с законом Фарадея количество вещества, испытавшее превращение на электроде, пропорционально количеству прошедшего электричества. Поэтому, измеряя тем или иным способом количество вещества, прореагировавшее на электроде, можно суммировать (интегрировать) количество прошедшего электричества. На этом основан принцип действия электрохимических интеграторов.

С помощью электрохимического метода можно осаждать на катоде или растворять на аноде слои металла. Толщина слоя металла зависит от количества прошедшего электричества. Так как с изменением толщины слоя изменяется и его сопротивление, то можно управлять сопротивлением тех или иных устройств. Управляемое сопротивление может также выполнять роль ячейки памяти.

В соответствии с законами электрохимической кинетики максимальная скорость электродной реакции пропорциональна площади поверхности электрода и концентрации реагента. Поэтому, изменяя соотношение площадей поверхностей анода и катода, а также концентрацию окислителя и восстановителя, можно существенно изменить соотношение тока, проходящего через электрохимическую ячейку в прямом и обратном направлениях. На этом принципе основана работа хемотронных диодов, в которых обычно окислителями служат молекулы иода, а восстановителями — ионы иода.

Контрольные вопросы

1. Какие устройства называют электрохимическими преобразователями (хемотронами)?

2. Каков принцип действия электрохимических интеграторов количества электричества?

3. Какие реакции протекают на электродах электрохимических интеграторов количества электричества?

4. Какие виды электрохимических интеграторов количества электричества вы знаете?

5. Какое устройство называют управляемым сопротивлением и каков принцип его действия?

6. Какой принцип действия хемотронного диода? Рассмотрите на конкретном примере.

7. Каково устройство хемотронного диода?

8. Каковы достоинства и недостатки хемотронов?

О П Ы Т 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИНТЕГРАТОР (КУЛОНОМЕТР)

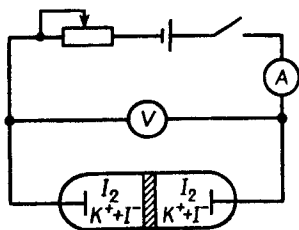


Рис. 29. Схема установки для изучения хемотронного интегратора

а) *Электрохимический интегратор на базе системы иодид калия — иод.* Интегратор состоит из стеклянного сосуда объемом 50 — 100 см³, разделенного пористой перегородкой (рис. 29). К клеммам интегратора подключен вольтметр, источник постоянного тока, регулируемое сопротивление и амперметр.

В обе половины сосуда заливают раствор иодида калия и иода. Концентрацию иода определяют фотоколориметрическим методом (описание фотоколориметра см. § 4 Введения). Раствор иода имеет бурю окраску, интенсивность которой зависит от концентрации иода. Предварительно строится калибровочная кривая по растворам с известной концентрацией иода. Концентрацию иода в растворе определяют по калибровочной кривой.

Получите у лаборанта электрохимический интегратор, фотоэлектроколориметром определите концентрацию иода в двух отделениях интегратора. Подключите интегратор к внешнему источнику тока и регулируемым сопротивлением уменьшите подводимое напряжение до 0,5–0,3 В. Пропускайте ток в течение 15–20 мин, после выключения тока фотоэлектроколориметром определите концентрацию иода в обоих отделениях ячейки. Затем снова подключите интегратор к источнику тока, но пропускайте ток в течение

15–20 мин в обратном направлении (т.е. проведите регенерацию интегратора). Отключите интегратор и снова определите концентрацию иода в обоих отделениях ячейки.

Результаты опыта запишите в таблицу:

Концентрация иода, моль/л	Электролиз в прямом направлении			Электролиз в обратном направлении		
	до опыта	после опыта	разность	до опыта	после опыта	разность
I отделение						
II отделение						

Определите изменение количества иода в отделениях ячейки в результате пропускания тока в прямом и обратном направлениях. Объемы растворов в отделениях ячейки узнайте у преподавателя или у лаборанта. По закону Фарадея определите количество прошедшего электричества, а по известному времени электролиза — ток.

Запишите уравнения возможных электродных реакций, определите их равновесные потенциалы и укажите, какие реакции реально протекают на электродах, рассчитайте равновесные потенциалы электродов до и после опытов.

б) *Медный кулонометр.* Медный кулонометр представляет собой электролизер, в котором электролитом является кислый раствор сульфата меди, а электродами — медные пластины.

Соберите медный кулонометр, используя стеклянный стакан, два медных электрода и растворы сульфата меди (1 М) и серной кислоты (0,5 М). Предварительно определите массу одного электрода (катода). Подключите кулонометр к внешнему источнику тока по схеме рис. 29. В течение 20–25 мин проводите электролиз при плотности тока 100 А/м². Отключите кулонометр, выньте катод, просушите его фильтровальной бумагой, определите его массу и изменение массы в результате электролиза. Рассчитайте количество электричества, прошедшее через кулонометр, и ток. Сравните рассчитанное значение тока с экспериментальной величиной.

Приведите уравнения возможных электродных реакций, опреде-

лите их равновесные потенциалы, принимая активность ионов меди равной концентрации, а значение pH равным 0,5. Укажите, какие реакции протекают на электродах. Объясните, почему медный электролизер используется в качестве кулонметра.

О П Ы Т 2. ХЕМОТРОННЫЙ ДИОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ИОД — ИОДИД КАЛИЯ

Диод представляет собой стеклянную ампулу (рис. 30), внутрь которой введены два платиновых электрода. Один из электродов имеет малую поверхность (точечный электрод), второй — развитую поверхность. Внутри ампулы находится раствор иода и иодида калия. Электрохимические процессы на электроде диода лимитируются скоростью диффузии реагентов, которая пропорциональна поверхности электрода.

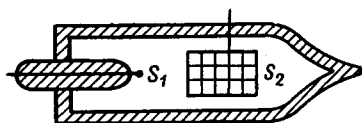


Рис. 30. Схема хемотронного диода

Так как поверхность точечного электрода значительно меньше поверхности второго электрода, то ток определяется диффузией реагентов к точечному электроду. Так как диффузионный ток пропорционален концентрации реагентов, то

отношение токов в прямом и обратном направлениях определяется отношением концентраций иода и иодид-иона:

$$\frac{\bar{I}}{\bar{I}} \approx c_{I^-} / c_{I_2}$$

Изучение работы диода проводится по схеме, приведенной на рис. 29 (вместо интегратора подключен диод).

Подключите хемотронный диод к источнику внешнего тока (см. рис. 29). С помощью регулируемого сопротивления установите напряжение, подводимое к диоду, на 0,3–0,5 В. Запишите значение тока. Переключите полярность подводимого к диоду тока и снова запишите его значение.

По полученным значениям прямого и обратного токов рассчитайте отношение концентраций иодида калия и иода у электрода с малой поверхностью. Запишите уравнения электродных реакций на малом электроде при прямом и обратном прохождении тока через диод.

РАБОТА 34. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

(Учебники: 1990, § VII.6, XVI.4; 1998, § 9.7)

Ц е л ь р а б о т ы — ознакомление с процессами электролитического никелирования и цинкования.

Гальваническими называют металлические покрытия, наносимые на поверхность изделия методом электролиза.

Нанесение гальванопокрытий проводят в электролизерах, называемых гальваническими ваннами. Катодом служит покрываемое изделие, анодом — либо такой же металл, что и металл покрытия, либо нерастворимый электрод. При работе с нерастворимым электродом необходимо время от времени корректировать состав раствора, так как из-за расхода ионов осаждаемого металла концентрация их в растворе уменьшается. В состав раствора для получения гальванопокрытия кроме соли осаждаемого металла вводят добавки, увеличивающие электрическую проводимость растворов (сульфат натрия), активирующие анодные процессы (хлорид натрия), обеспечивающие постоянное значение pH (борная кислота) и др.

Наиболее широко в промышленности используют покрытия никелем (никелирование), цинком (цинкование), медью (меднение), оловом (лужение) и хромом (хромирование).

Для обеспечения прочного сцепления металла-покрытия с основным металлом необходимо удалить с поверхности изделия загрязнения, особенно жировые, и оксиды. Это достигается обезжириванием в органических растворителях или растворах щелочей, травлением в растворах кислот и тщательной промывкой в проточной воде.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют гальваническими покрытиями?
2. Какие основные области применения гальванопокрытий вы знаете?
3. Как получают гальванопокрытия?
4. Какую особенность имеет электролиз с нерастворимым анодом для получения гальванопокрытия?
5. Что такое выход металла по току?
6. Какие основные компоненты входят в состав растворов для получения гальванопокрытий?
7. Рассчитайте выход олова по току, если через электрод пропускали

ток 1,34 А в течение двух часов, а на электроде выделилось 4,15 г олова при разряде иона Sn^{2+} . *Ответ:* 70%.

8. Рассчитайте выход цинка по току, если в течение одного часа через электрод прошел ток 2,68 А, а на электроде при нормальных условиях выделилось 0,56 л водорода. *Ответ:* 50%.

О П Ы Т 1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ПОКРЫТИЯ

Опыт проводится на установке, схема которой приведена на рис. 31. Установка состоит из электролизера 1 для никелирования, медного кулонометра 2, источника постоянного тока, регулируемого

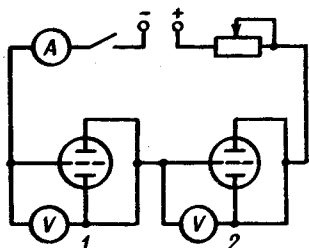


Рис. 31. Схема установки для изучения процесса получения гальванопокрытий:
1 - электролизер; 2 - медный кулонометр

сопротивления, амперметра и вольтметров. Электролизер представляет собой лабораторный стакан на 250 или 500 см³, к крышке которого прикреплены два никелевых анода с клеммами. Между анодами к крышке крепится образец, подлежащий никелированию.

Медный кулонометр представляет собой лабораторный стакан объемом 250 или 500 см³ с сернокислым электролитом меднения и двумя медными анодами. Между анодами к крышке крепится катод — образец для меднения.

Соберите установку (рис. 31). Не включая внешнюю цепь, залейте в электролизер для никелирования один из растворов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Растворы для никелирования

Компоненты раствора	Концентрация, г/л	
	раствор 1	раствор 2
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250	200
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	—
NaCl	—	5–10
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	—	30
H_3BO_3	30	30

Значение водородного показателя (рН) должно лежать в пределах 5,0–5,5.

В кулонометр 2 залейте водный раствор состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 250; H_2SO_4 — 50.

Стальной образец обезжирьте в каком-либо органическом растворителе или протрите сухой известью, промойте, зачистите шкуркой, еще раз промойте, просушите фильтровальной бумагой и взвесьте. Закрепите в зажимах токоподвода электролизера и, включив внешнюю цепь, погрузите образец в электролизер никелирования между анодами. В кулонометр между анодами погрузите медный образец, приготовленный таким же образом, как и образец для никелирования.

Электролиз проводите при катодной плотности тока 200 А/м^2 в течение 20–30 мин. Затем, вынув образцы из электролизеров, промойте их проточной водой, просушите фильтровальной бумагой и взвесьте. Во время электролиза запишите показания вольтметров на электролизерах.

Результаты опыта оформите в виде таблицы.

Определите пористость покрытия, нанесенного на стальную пластинку, путем наложения на нее фильтровальной бумаги, пропитанной раствором состава (г/л): $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — 10 и NaCl — 20. Время выдержки 10 мин. Пористость выразите через число пятен, образующихся на единице площади поверхности бумаги. Объясните, почему на фильтровальной бумаге образуются пятна.

Приведите возможные реакции на катодах и анодах электролизеров, рассчитайте их электродные потенциалы, принимая активности ионов металла равными концентрациям, и укажите, какие реакции реально протекают на электродах. Если выход никеля по току ниже 100%, объясните, какая побочная реакция вызывает снижение выхода по току.

Укажите, чем вызвано падение напряжения на электролизерах и почему оно различно в случае меднения и никелирования.

О П Ы Т 2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ЦИНКОВАНИЕ

Соберите установку согласно схеме, приведенной на рис. 31. В электролизер цинкования 1 залейте раствор состава (г/л): $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 215, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — 30, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 50, декстрин — 10.

К крышке электролизера прикрепите два цинковых анода.

В кулонометр 2 залейте раствор следующего состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 250, H_2SO_4 — 50. К крышке электролизера-кулоно-

метра прикрепите два медных электрода. Стальной образец обезжирьте в каком-либо органическом растворителе или протрите сухой известью, промойте, зачистите шкуркой, снова промойте, просушите фильтровальной бумагой и взвесьте, закрепите в зажимах токоотвода в крышке электролизера. Аналогично подготовьте медный образец для кулонометра, под током опустите электроды в электролизеры. Электролиз проводите при плотности тока 200 А/м^2 в течение 20–30 мин. Затем, вынув образцы из электролизеров, промойте их проточной водой, просушите фильтровальной бумагой и взвесьте. Во время электролиза запишите показания вольтметров на электролизерах.

Результаты опыта запишите в таблицу.

Приведите возможные реакции на электродах электролизера, рассчитайте их электродные потенциалы, принимая рН равным 4, а активности ионов металла равными их концентрациям. Укажите, какие реакции реально протекают на электродах.

Объясните, почему выход цинка по току не равен 100%. Укажите, чем вызвано падение напряжения на электролизерах по сравнению с ЭДС.

Продолжительность электролиза, с	Ток, А	Количество электричества, А · с	Масса образца для меднения, г			Масса образца для никелирования, г			Выход никеля по току*, %	Напряжение на электролизере	
			до меднения	после меднения	изменение массы	до никелирования	после никелирования	изменение массы		никелирования	меднения

* Для расчета выхода никеля по току принимайте, что выход меди по току равен 100%.

Продолжительность электролиза, с	Ток, А	Количество электричества, А·с	Масса образца для меднения, г			Масса образца для цинкования, г			Выход цинка по току*, %	Напряжение на электролизере	
			до меднения	после меднения	изменение массы	до цинкования	после цинкования	изменение массы		цинкования	меднения

* Для расчета выхода цинка по току принимайте выход меди по току равным 100%.

ЛИТЕРАТУРА

Использованная литература

Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. — М.: Высшая школа, 1985.

Лабораторный практикум по химии / Под ред. Р.А.Панича, Д.Г.Нарышкина. — М.: изд-во МЭИ, 1980.

Практикум по общей химии / Под ред. Е.М.Соколовской, О.С.Зайцева. — М.: изд-во МГУ, 1981.

Хомченко Г.П. Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода. — М.: Высшая школа, 1980.

Рекомендуемая литература

Курс общей химии / Под ред. Н.В.Коровина. — М.: Высшая школа, 1990.

Коровин Н.В. Общая химия. — М.: Высшая школа, 1998.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Некоторые физические константы

Константа	Обозначение	Значение
Авогадро постоянная	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Молярная газовая постоянная	R	$8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Фарадея постоянная	F	$96\,484 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ $26,8 \cdot A \cdot \text{ч} \cdot \text{моль}^{-1}$

II. Название некоторых кислот и их солей

Кислота		Общее название солей
название	формула	
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Азотная	HNO_3	Нитраты
Бромоводородная	HBr	Бромиды
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихроматы
Иодоводородная	HI	Иодиды
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	Перманганаты
Сероводородная	H_2S	Сульфиды
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Серная	H_2SO_4	Сульфаты
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосульфаты
Тиоциановодородная	HCNS	Тиоцианаты
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты
Фосфорная	H_3PO_4	Фосфаты
Фтороводородная	HF	Фториды
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлориды

Кислота		Общее название солей
название	формула	
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	Хлораты
Хлорная	HClO_4	Перхлораты
Хромовая	H_2CrO_4	Хроматы
Цианистоводородная	HCN	Цианиды

III. Давление насыщенного водяного пара

Температура, °C	Давление		Температура, °C	Давление	
	кПа	мм рт.ст.		кПа	мм рт.ст.
13	1,49	11,2	22	2,64	19,8
14	1,58	11,9	23	2,81	21,1
15	1,68	12,6	24	2,99	22,4
16	1,81	13,6	25	3,17	23,8
17	1,93	14,5	26	3,36	25,2
18	2,07	15,5	27	3,56	26,7
19	2,20	16,5	28	3,75	28,1
20	2,33	17,5	29	3,97	29,8
21	2,49	18,7	30	4,21	31,6

IV. Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
Ag (к)	0	0	42,69	-30,56
Ag ₂ O (к)	-10,82	-30,56	121,81	
AgCl	-109,7	-127,07	96,07	
AgBr (к)	-94,9	-99,16	107,1	

Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
AgI (к)	-66,3	-64,2	144,2	-1674
Al (к)	0	0	28,31	
Al ₂ O ₃ (к)	-1580	-1674	50,94	
Al(OH) ₃ (к)	-1139,7	-1605,5	85,35	
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)		-3434,0	239,2	
BaO (к)	-528,4	-557,9	70,29	
Ba(OH) ₂ (к)		-946,1	103,8	
BaCO ₃ (к)	-1139	-1202	112,1	
BaSO ₄ (к)	-352	-1465	131,8	
Br ₂ (г)	3,14	30,92	245,35	
Br ₂ (ж)	0	0	152,3	
C (графит)	0	0	5,74	-396,3
C (алмаз)	2,866	1,897	2,38	-394,1
CO (г)	-138,1	-110,5	197,4	-364,6
CO ₂ (г)	-394,4	-396,3	213,6	-
COCl ₂ (г)	-205,31	-219,5	283,64	-
CH ₄ (г)	-50,6	-74,85	186,19	-890,31
CCl ₄ (г)	-63,95	-106,7	309,7	-156,1
C ₂ H ₂ (г)	209,2	226,75	200,8	-1299,63
C ₂ H ₄ (г)	68,1	52,28	219,4	-1410,97
C ₂ H ₆ (г)	-32,9	-84,67	229,5	-1559,88
C ₃ H ₈ (г)	-107,15	-104	269,9	-2220,0
C ₃ H ₆ (г)	62,7	20,42	226,9	-1909,6
C ₄ H ₁₀ (г)	-17,15	-124,7	310,0	2878,4
C ₄ H ₈ (г)	71,5	1,17	307,4	-2542,5
C ₆ H ₆ (г)	129,7	82,93	269,2	-3301,6
C ₆ H ₆ (ж)	124,5	49,0	173,2	-3267,7
CH ₃ OH (ж)	-166,1	-238,6	126,8	-726,6
C ₂ H ₅ OH (ж)	-174,8	-277,6	160,4	-1366,9
C ₂ H ₅ Cl (г)		-105,3	205,9	
CS ₂ (г)	65,06	115,3	237,8	-1075
Ca (к)	0	0	41,62	-635,1
CaO (к)	-604,2	-635,1	39,70	
Ca(OH) ₂ (к)	-896,7	-986,2	76,98	
CaCO ₃ (к)	-1128,8	-1206	92,90	
CaCl ₂ (к)	-750,2	-785,8	113,8	

Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
CaSO ₄ (к)	-1318,3	-1424	106,7	-60,9
Cd (к)	0	0	51,76	
CdO (к)	-225,0	-256,1	54,80	
Cd(OH) ₂ (к)	-470,5	-553,2	95,40	
CdCl ₂ (к)	-342,6	-389,0	115,30	-1141
Cl ₂ (г)	0	0	223,0	
Co (к)	0	0	30,04	
Cr (к)	0	0	23,76	
Cr ₂ O ₃ (к)	-1058	-1141	81,1	-165,0
CrO ₃ (к)	-505,8	-594,5	72	
Cr(OH) ₃ (к)	-902,5	-1033,9	80,30	
Cu (к)	0	0	33,30	
CuO (к)	-127,0	-165,0	42,64	-821,3
Cu ₂ O (к)		167,4	93,9	
Cu(OH) ₂ (к)	-359,4	-448,5	79,50	
CuSO ₄ (к)	-661,9	-771,1	113,3	
F ₂ (г)	0	0	202,9	-241,84
Fe (к)	0	0	27,15	
FeO (к)	-244,3	-263,7	58,79	
Fe ₂ O ₃ (к)	-741,5	-821,32	89,96	
Fe(OH) ₂ (к)	-483,5	-568,0	79,5	
Fe(OH) ₃ (к)	-699,6	-824,2	96,2	
H ₂ (г)	0	0	130,6	
H ₂ O (к)		-291,85	44,1	
H ₂ O (ж)	-237,2	-285,84	70,1	188,8
H ₂ O (г)	-228,4	-241,84	188,8	
H ₂ S (г)	-33,3	-20,15	205,64	
HF (г)	-296,6	-270,7	173,5	
HCl (г)	-95,27	-92,30	186,7	198,5
HBr (г)	-53,5	-35,98	198,5	
HI (г)	1,3	25,4	206,3	
HNO ₃ (ж)	-110,4	-173,2	156,16	
H ₃ PO ₄ (к)	-1119	-1283,6	176,15	156,9
H ₂ SO ₄ (ж)	-690,3	-805,0	156,9	
I ₂ (г)	19,37	62,24	260,6	
I ₂ (к)	0	0	116,7	

Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
KOH (к)		-425,9	59,41	
LiOH (к)	-443,9	-487,8	42,70	
Mg (к)	0	0	32,55	-601,2
MgO (к)	-569,4	-601,2	26,94	
Mg(OH) ₂ (к)	-833,8	-824,7	63,14	
MgCO ₃ (к)	-1029	-1096	65,69	
MgSO ₄ (к)	-1173,7	-1279	91,63	
Mn (к)	0	0	32,01	
MnO ₂ (к)	-466,1	-519,4	53,14	
Mn(OH) ₂ (к)	-610,4	-693,7	88,28	
MnCl ₂ (к)	-441,4	-468,6	117,15	
N ₂ (г)	0	0	191,5	
NH ₃ (г)	-16,7	-46,9	192,5	
N ₂ H ₄ (ж)	149,2	50,4	121,3	
NH ₄ OH (р)	-254,2	-361,2	165,4	
NH ₄ Cl (к)	-203,9	-315,4	94,56	
(NH ₄) ₂ SO ₄ (к)	-900,3	-1179,3	220,3	
NO (г)	86,7	90,37	210,6	
NOCl (г)	66,37	52,59	263,5	
N ₂ O (г)	104,12	82,01	219,83	
NO ₂ (г)	51,8	33,50	240,45	
N ₂ O ₄ (г)	98,28	9,66	304,3	
NaF (к)	-543,5	-570,3	51,3	
NaCl (к)	-384,9	-410,9	72,8	
NaBr (к)	-347,7	-359,8	83,7	
NaI (к)	-284,5	-287,9	91,2	
NaOH (к)	-381,1	-427,8	64,18	
Na ₂ SO ₄ (к)	-1267	-1384	149,4	
Na ₂ CO ₃ (к)	-1048	-1129	136,0	
Ni (к)	0	0	29,86	
NiO (к)	-216,5	-239,5	38,0	
Ni(OH) ₂ (к)	-453,1	-538,0	79,5	
O (г)	231,7	249,18	169,95	
O ₂ (г)	0	0	205,0	
O ₃ (г)	163,4	142,3	238,8	
PH ₃ (г)	12,5			

Вещество	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta H_{298, \text{сг}}^0$, кДж/моль
PCl_3 (г)	-267,98	-287,02	311,71	
PCl_5 (г)	-305,10	-374,89	364,47	
Pb (κ)	0	0	64,9	
PbBr_2 (κ)	-260,4	-277,0	161,4	
PbCl_2 (κ)	-314,0	-359,1	136,4	
PbI_2 (κ)	-173,8	-175,1	176,4	
PbS (κ)	-92,7	-94,8	91,2	
PbSO_4 (κ)	-811,2	-918,1	147,28	
PbO (κ)	-188,5	-217,8	69,45	
PbO_2 (κ)	-219,0	-276,6	76,74	
Pt (κ)	0	0	41,55	
PtCl_2 (κ)	-93,35	-106,69	219,79	
PtCl_4 (κ)	-163,80	-229,28	267,88	
S (κ)	0	0	31,92	
S (г)	-238,31	278,81	167,75	
SO_2 (г)	-300,4	-296,9	248,1	
SO_3 (г)	-370,4	-395,2	256,23	
SO_2Cl_2 (р)	-318,85	-363,17	311,17	
SiO_2 (α-кварц)	-847,2	-853,3	42,09	
Sn (κ)	0	0	51,55	
Sb (κ)	0	0	45,7	
Sb_2S_3 (κ)		-157,7	182,0	
Zn (κ)	0	0	41,59	
ZnO (κ)	-318,2	-349,0	43,5	
Zn(OH)_2 (κ)	-554,4	-642,2	84,9	
ZnS (κ)	-239,8	-201	57,7	
ZnSO_4 (κ)	-870,7	-978,2	124,6	

V. Термодинамические константы некоторых ионов в водных растворах

Ион	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Ион	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
Ag ⁺	77,10	105,75	HSO ₃ ⁻	-527,3	-627,98
Al ³⁺	-489,80	-529,69	HSO ₄ ⁻	-752,87	-885,75
Ba ²⁺	-547,50	-524,05	I ⁻	-51,67	-55,94
Br ⁻	-104,04	-121,50	IO ₃ ⁻	-135,6	-230,1
CH ₃ COO ⁻	-369,37	-485,67	K ⁺	-282,62	-252,17
CN ⁻	171,58	150,62	Li ⁺	-292,86	-278,45
CO ₃ ²⁻	-527,60	-676,64	Mg ²⁺	-455,24	-461,75
Ca ²⁺	-552,70	-542,66	Mn ²⁺	-229,91	-220,50
Cd ²⁺	-77,65	-75,31	MnO ₄ ⁻	-425,1	-518,4
Cl ⁻	-131,29	-167,07	NH ₄ ⁺	-79,50	-132,8
ClO ₃ ⁻	-0,19	-95,56	NO ₂ ⁻	-35,35	-106,3
Co ²⁺	-53,64	-56,61	NO ₃ ⁻	-110,80	-206,57
Cr ³⁺	-223,06	-235,98	Na ⁺	-261,90	-229,94
CrO ₄ ²⁻	-720,91	-875,42	Ni ²⁺	-45,56	-53,14
Cs ⁺	-291,96	-258,04	OH ⁻	-157,35	-229,94
Cu ⁺	50,0	72,80	PO ₄ ³⁻	-1025,5	-1284,1
Cu ²⁺	65,56	66,94	Pb ²⁺	-24,30	1,63
F ⁻	-276,48	-333,84	Rb ⁺	-282,21	-246,4
Fe ²⁺	-84,88	-87,86	S ²⁻	85,40	32,64
Fe ³⁺	-10,54	-47,7	Sn ²⁺	-26,24	-10,23
H ⁺	0	0	SO ₄ ²⁻	-742,99	-907,51
HCOO ⁻	-334,7	-410,0	Sr ²⁺	-560,97	-545,51
HCO ₃ ⁻	-587,06	-691,11	Tl ⁺	-32,43	5,52
Hg ²⁺	164,68	173,47	Zn ²⁺	-147,16	-153,64
HS ⁻	12,59	17,66			

VI. Плотность растворов некоторых солей, кислот и оснований при 20°С

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/см ³						
	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	(NH ₄) ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ · · 10H ₂ O
1	1,007	1,005	1,001	1,004	1,009	1,007	1,004
2	1,014	1,011	1,004	1,010	1,019	1,016	1,008
3	1,022	1,017	1,008	1,016	1,029	1,026	1,012
4	1,029	1,024	1,011	1,022	1,040	1,035	1,016
5	1,036	1,030	1,014	1,028	1,050	1,044	1,020
6	1,044	1,037	1,017	1,034	1,061	1,053	1,024
7	1,051	1,043	1,020	1,040	1,072	1,063	1,028
8	1,058	1,050	1,023	1,046	1,083	1,072	1,032
9	1,065	1,056	1,026	1,051	1,094	1,082	1,036
10	1,073	1,063	1,029	1,057	1,105	1,091	1,040
11	1,081	1,070	1,031	1,063	1,117	1,101	1,044
12	1,089	1,077	1,034	1,06	1,129	1,111	1,048
13	1,096	1,083	1,037	1,075	1,140	1,121	1,052
14	1,104	1,090	1,040	1,081	1,152	1,131	1,056
16	1,119	1,104	1,046	1,092	1,176	1,141	1,064
18	1,135	1,113	1,051	1,104	1,201		1,072
19	1,143	1,126	1,054	1,109	1,213		1,077
20	1,151	1,133	1,057	1,115	1,226		1,081
21	1,159	1,140	1,059	1,121	1,239		1,085
22			1,062	1,127	1,252		
24			1,067		1,257		
26			1,073		1,306		
28					1,333		

Продолжение табл. VI

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/см ³				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	NH ₃
2	1,012	1,009	1,008	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,023	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,109	0,958

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/см ³				
	H ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	HCl	NaOH	NH ₃
12	1,080	1,066	1,057	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,069	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,349	0,886
34	1,252	1,207	1,169	1,370	
36	1,268	1,221	1,179	1,390	
38	1,286	1,234	1,189	1,410	
40	1,303	1,246	1,198	1,430	
42	1,321	1,259		1,449	
44	1,337	1,272		1,469	
46	1,357	1,285		1,487	
48	1,376	1,298		1,507	
50	1,395	1,310		1,525	
52	1,415	1,322		1,543	
54	1,435	1,334			
56	1,456	1,345			
58	1,477	1,356			
60	1,498	1,367			
62	1,520	1,377			
64	1,542	1,387			
66	1,565	1,396			
68	1,587	1,405			
70	1,611	1,413			
72	1,634	1,422			
74	1,657	1,430			
76	1,681	1,438			
78	1,704	1,445			
80	1,727	1,452			
82	1,749	1,459			

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/см ³				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	NH ₃
84	1,769	1,466			
88	1,802	1,477			
90	1,814	1,483			
92	1,824	1,487			
94	1,831	1,491			
98	1,836	1,501			
100	1,841	1,513			

VII. Удельная электрическая проводимость растворов некоторых кислот, оснований и солей (при 18°С), Ом⁻¹·см⁻¹

с, моль/л	CH ₃ COOH	HCl	HNO ₃	NH ₄ OH	KOH	NaOH	KCl	NaCl
0,001	41	377	375	28,0	234	208	127,3	106,5
0,002	30,2	376	374	20,6	233	206		
0,005	20,0	373	371	13,2	230	203	124,4	103,8
0,01	14,3	370	368	9,6	228	200	122,4	102,0
0,02	10,4	367	364	7,1	225	197		
0,03	8,35	364	361	5,8	222	194		
0,05	6,48	360	357	4,6	219	190	115,8	95,7
0,1	4,60	351	350	3,3	213	183	112	92,0
0,2	3,24	342	340	2,30	206	178		
0,3	2,65	336	334	1,83	203	176		
0,5	2,01	327	324	1,35	197	172	102,4	80,9
1	1,32	301	310	0,89	184	160	98,3	74,3
3	0,54	215,0	220	0,364	140,6	108,0		
5	0,285	152,2	156	0,202	105,8	69,0		
10	0,049	64,4	65,4	0,054	44,8	20,2		

VIII. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
(при $t = 25^\circ \text{C}$)

Вещество	K_d	Вещество	K_d
HCOOH	$K = 1,77 \cdot 10^{-4}$	H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$
CH ₃ COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$		$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$
HCN	$K = 7,9 \cdot 10^{-10}$		$K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$	HAIO ₂	$K = 6 \cdot 10^{-13}$
	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	H ₃ BO ₄	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
HF	$K = 6,61 \cdot 10^{-4}$		$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$
HNO ₂ *	$K = 4 \cdot 10^{-4}$		$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$	H ₂ O	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-16}$
	$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	NH ₃ · H ₂ O	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$
H ₂ S	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$	Al(OH) ₃	$K_1 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
	$K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$	Zn(OH) ₂	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$
H ₂ SiO ₃	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$		$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
	$K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$	Cd(OH) ₂ **	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$
Fe(OH) ₂	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$	Cr(OH) ₃	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
Fe(OH) ₃	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$	Ag(OH)	$K = 1,1 \cdot 10^{-4}$
	$K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$	Pb(OH) ₂	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$
Cu(OH) ₂	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$		$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$
Ni(OH) ₂	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$		

* K_d определены при 18°C .

** K_d определены при 30°C .

IX. Приближенные коэффициенты активности отдельных ионов

Ионы	Ионная сила раствора				
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Водорода	0,98	0,95	0,92	0,88	0,84
Однозарядные	0,98	0,95	0,92	0,85	0,80
Двухзарядные	0,77	0,65	0,58	0,4	0,3
Трехзарядные	0,73	0,55	0,47	0,28	0,21

Х. Стандартные потенциалы металлических и газовых электродов
($T = 298 \text{ K}$)

Электрод	Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925
K^+/K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,923
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714
La^{3+}/La	$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,522
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,628
V^{2+}/V	$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	-1,186
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,180
Cr^{2+}/Cr	$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,913
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,036
H^+/H_2	$\text{H}^+ + e^- = 1/2\text{H}_2$	+0,000
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337
O_2/OH^-	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^-$	+0,401
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0,521
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,799
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,854
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	+0,987
Br/Br^-	$1/2\text{Br}_2 + e^- = \text{Br}^-$	+1,065
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	+1,19
Cl_2/Cl^-	$1/2\text{Cl}_2 + e^- = \text{Cl}^-$	+1,359
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,498
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1,691
H_2/H^-	$1/2\text{H}_2 + e^- = \text{H}^-$	+2,2
F_2/F^-	$1/2\text{F}_2 + e^- = \text{F}^-$	+2,84

XI. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
($T = 298\text{ K}$)

Электрод	Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
$\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$	$\text{Sm}^{3+} + e^- = \text{Sm}^{2+}$	-1,15
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{In}^{3+}/\text{In}^+$	$\text{In}^{3+} + 2e^- = \text{In}^+$	-0,40
$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+} + e^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$	-0,256
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	+0,153
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,16
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{H}_2\text{S}_{\text{aq}} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,303
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{HClO}_2/\text{HClO}$	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,64
$\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	+1,81
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01

XII. Потенциалы электродов сравнения ($T = 298 \text{ K}$)

Электрод сравнения	Электрохимическая система	Электродная реакция	Потенциал, В
Хингидронный	$\text{Pt} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,699 *
Каломельный	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 0,1 \text{ M KCl}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,336
Каломельный	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1 \text{ M KCl}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,283
Каломельный	$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (нас.)}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,244
Хлорсеребряный	$\text{Ag} \text{AgCl}, \text{HCl}$	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222 *
Оксидортутовый	$\text{Hg} \text{HgO}, \text{OH}^-$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,098 *

* Стандартные потенциалы.

XIII. Произведения растворимости труднорастворимых в воде соединений (при 25°C)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	NiS^*	$1,1 \cdot 10^{-27}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PbCl_2	$2,12 \cdot 10^{-5}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	PbI_2	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Ag_2SO_4	$7,7 \cdot 10^{-5}$	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
BaCO_3	$8,1 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
BaSO_4	$1,08 \cdot 10^{-10}$	AgOH	$1,93 \cdot 10^{-8}$
MgCO_3	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$5,1 \cdot 10^{-33}$
CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2^*$	$5,0 \cdot 10^{-19}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-25}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,65 \cdot 10^{-15}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Fe_2S_3^*	$1,0 \cdot 10^{-88}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
MnS	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-17}$

* ПР определены при 20°C .

**XIV. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов
при указанных температурах**

Комплексный ион	t, °C	K _н	Комплексный ион	t, °C	K _н
[AgEn] ⁺	20	2,0 · 10 ⁻⁵	[Fe(CN) ₆] ³⁻	25	1 · 10 ⁻³¹
[AgCl ₂] ⁻	25	1,76 · 10 ⁻⁵	[HgCl ₄] ²⁻	25	8,5 · 10 ⁻¹⁶
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	30	9,3 · 10 ⁻⁸	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺	22	5,3 · 10 ⁻²⁰
[AgBr ₂] ⁻	25	7,8 · 10 ⁻⁸	[HgBr ₄] ²⁻	25	1 · 10 ⁻²¹
[AgЭДТА] ³⁻	20	4,8 · 10 ⁻⁸	[HgI ₄] ²⁻	25	1,48 · 10 ⁻³⁰
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	20	2,5 · 10 ⁻¹⁴	[Hg(CN) ₄] ²⁻	25	4 · 10 ⁻⁴²
[Ag(CN) ₂] ⁻	18	8 · 10 ⁻²²	[MgЭДТА] ²⁻	20	2,4 · 10 ⁻⁹
[CaЭДТА] ²⁻	20	2,58 · 10 ⁻¹¹	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	25	1,12 · 10 ⁻⁸
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	25	7,56 · 10 ⁻⁸	[Ni(CN) ₄] ²⁻	25	1,8 · 10 ⁻¹⁴
[Cd(En) ₂] ²⁺	25	6 · 10 ⁻¹¹	[Ni(En) ₂] ²⁺	25	8,32 · 10 ⁻¹⁵
[CdЭДТА] ²⁻	20	3,3 · 10 ⁻¹⁷	[NiЭДТА] ²⁻	20	3,54 · 10 ⁻¹⁹
[Cd(CN) ₄] ²⁻	25	1,41 · 10 ⁻¹⁹	[PbBr ₄] ²⁻	25	1 · 10 ⁻³
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	30	2,8 · 10 ⁻⁶	[PbI ₃] ⁻	25	2,22 · 10 ⁻⁵
[Co(En) ₂] ²⁺	25	2,19 · 10 ⁻¹¹	[Pb(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻	25	4,74 · 10 ⁻⁶
[CoЭДТА] ²⁻	20	7,9 · 10 ⁻¹⁴	[Zn(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻	25	3,4 · 10 ⁻⁷
[Cu(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻	25	1,0 · 10 ⁻⁹	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	30	3,46 · 10 ⁻¹⁰
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	30	2,14 · 10 ⁻¹³	[Zn(En) ₂] ²⁺	25	8,5 · 10 ⁻¹²
[CuЭДТА] ²⁻	20	1,6 · 10 ⁻¹⁹	[Zn(OH) ₄] ²⁻	25	3,6 · 10 ⁻¹⁶
[Cu(En) ₂] ²⁺	25	7,41 · 10 ⁻²¹	[ZnЭДТА] ²⁻	20	3,2 · 10 ⁻¹⁷
[Cu(CN) ₄] ²⁻	25	9,6 · 10 ⁻²⁹	[Zn(CN) ₄] ²⁻	18	1,3 · 10 ⁻¹⁷
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	25	1 · 10 ⁻²⁴			

Примечание. En - этилендиамин NH₂-CH₂-CH₂-NH₂.

ЭДТА - этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон):

(HCOO-CH₂)₂-N-CH₂-N-(CH₂-COOH)₂.

**XV. Активность серной кислоты и воды в растворах серной кислоты
разной концентрации (при 25° C)**

Плотность раствора, г/см ³	Концентрация		Активность	
	массовая доля, %	молярная, моль/л	серной кислоты $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$
1,050	8	0,86	0,0069	0,96
1,078	12	1,32	0,021	0,94
1,106	16	1,81	0,060	0,91

Плотность раствора, г/см ³	Концентрация		Активность	
	массовая доля, %	молярная, моль/л	серной кислоты $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$
1,136	20	2,32	0,159	0,88
1,167	24	2,86	0,424	0,84
1,200	28	3,43	1,14	0,78
1,231	32	4,03	3,28	0,72
1,264	36	4,66	10,8	0,65
1,300	40	5,31	34,6	0,57
1,334	44	6,00	11,8	0,48

XVI. Приставки для дольных и кратных единиц СИ

Приставка	Символ	Множитель	Приставка	Символ	Множитель
пико	п	10 ⁻¹²	деци	д	10 ⁻¹
нано	н	10 ⁻⁹	кило	к	10 ³
микро	мк	10 ⁻⁶	мега	М	10 ⁶
милли	м	10 ⁻³	гекта	Г	10 ⁹
санти	с	10 ⁻²	терра	Т	10 ¹²

XVII. Значение констант a и b в уравнении Тафеля для реакции
катодного выделения водорода на различных металлах при $t = 20 \pm 2^\circ \text{C}$

Металл	Кислые растворы		Щелочные растворы	
	a	b	a	b
Ag	0,95	0,10	0,73	0,12
Al	1,00	0,10	0,64	0,14
Au	0,40	0,12	—	—
Be	1,08	0,12	—	—
Bi	0,84	0,12	—	—
Cd	1,40	0,18	1,05	0,16
Co	0,62	0,14	0,60	0,14

Металлы	Кислые растворы		Щелочные растворы	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11
Ge	0,97	0,12	—	—
Hg	1,41	0,114	1,54	0,11
Mn	0,80	0,10	0,90	0,12
Mo	0,66	0,08	0,67	0,14
Nb	0,80	0,10	—	—
Ni	0,63	0,11	0,65	0,10
Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Pd	0,24	0,03	0,53	0,13
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10
Sb	1,00	0,11	—	—
Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Tl	0,82	0,14	0,83	0,14
Ti	1,55	0,14	—	—
W	0,43	0,10	—	—
Zn	1,24	0,12	1,20	0,12

XVIII. Соотношения между единицами энергии

	эрг	Дж	кал	Вт·ч	эВ
эрг	1	10^{-7}	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$2,78 \cdot 10^{-11}$	$6,24 \cdot 10^{-11}$
Дж	10^7	1	0,239	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{18}$
кал	$4,184 \cdot 10^7$	4,184	1	$1,16 \cdot 10^3$	$2,61 \cdot 10^{19}$
Вт·ч	$3,6 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	861	1	$2,24 \cdot 10^{22}$
эВ	$1,60 \cdot 10^{-12}$	$1,60 \cdot 10^{-19}$	$3,83 \cdot 10^{-20}$	$4,45 \cdot 10^{-23}$	1

XIX. Соотношения между некоторыми внесистемными единицами и СИ

Величина	Единица	Эквивалент в СИ
Длина	микрон, или микрометр (мкм);	$1 \cdot 10^{-6}$ м
	ангстрем (Å)	$1 \cdot 10^{-10}$ м

Продолжение табл. XIX

Величина	Единица	Эквивалент в СИ
Давление	атмосфера (атм)	$1,013 \cdot 10^5$ Па
	миллиметр ртутного столба (мм рт.ст.)	133,322 Па
Энергия, работа, количество теплоты	электронвольт (эВ)	$1,60 \cdot 10^{-19}$ Дж
	калория (кал)	4,184 Дж
	килокалория (ккал)	4184 Дж
Температура	°C	(°C + 273,16) К

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
§ 1. Общие правила выполнения лабораторных работ	5
§ 2. Лабораторное оборудование. Техника выполнения лабораторных работ	7
§ 3. Лабораторное оборудование для работы полумикрометодом	13
§ 4. Измерительные приборы	16
§ 5. Измерение ЭДС гальванических элементов и потенциалов электродов	20
§ 6. Масса и количество вещества. Концентрация	21
<i>Работа 1.</i> Ознакомление с некоторыми операциями лабораторной химической практики и измерительными приборами	23
<i>Работа 2.</i> Определение молярной массы диоксида углерода	28
<i>Работа 3.</i> Эквивалент и молярная масса эквивалентов	31
Раздел первый. Строение вещества	40
<i>Работа 4.</i> Электронная структура атомов и одноатомных ионов	40
Раздел второй. Основные закономерности химических реакций ..	45
<i>Работа 5.</i> Измерение тепловых эффектов химических реакций	45
<i>Работа 6.</i> Кинетика химических реакций	49
<i>Работа 7.</i> Химическое равновесие	58
<i>Работа 8.</i> Адсорбционное равновесие	63
Раздел третий. Растворы. Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы	69
<i>Работа 9.</i> Концентрация растворов	69
<i>Работа 10.</i> Определение теплоты растворения и теплоты гидратации	74
<i>Работа 11.</i> Коллоидные растворы	79
<i>Работа 12.</i> Свойства водных растворов электролитов	87
<i>Работа 13.</i> Водородный показатель среды pH	95
<i>Работа 14.</i> Гидролиз солей	102
<i>Работа 15.</i> Малорастворимые электролиты. Производство раствори- мости	109
<i>Работа 16.</i> Окислительно-восстановительные процессы	115
<i>Работа 17.</i> Электродвижущие силы (ЭДС) и напряжение гальваниче- ских элементов	122
<i>Работа 18.</i> Электролиз	129

<i>Работа 19. Коррозия металлов</i>	138
<i>Работа 20. Защита металлов от коррозии</i>	144
Раздел четвертый. Общая характеристика химических элементов и их соединений	151
<i>Работа 21. Элементы - металлы I и II групп главных подгрупп</i>	151
<i>Работа 22. Элементы III-VII групп главных подгрупп</i>	154
<i>Работа 23. Комплексные соединения. Константа нестойкости комплексов</i>	162
<i>Работа 24. Органические соединения</i>	170
<i>Работа 25. Синтез полимеров</i>	180
Раздел пятый. Специальные вопросы химии	186
<i>Работа 26. Свойства алюминия и его соединений</i>	186
<i>Работа 27. Металлы побочных подгрупп</i>	189
<i>Работа 28. Полимерные материалы</i>	198
<i>Работа 29. Определение жесткости и умягчение воды</i>	204
<i>Работа 30. Определение концентрации кислорода, растворенного в воде</i>	210
<i>Работа 31. Топливные элементы</i>	214
<i>Работа 32. Аккумуляторы</i>	219
<i>Работа 33. Электрохимические преобразователи (хемотроны)</i>	227
<i>Работа 34. Получение и свойства гальванопокрытий</i>	231
<i>Литература</i>	236
<i>Приложение</i>	237

Учебное издание

Николай Васильевич **Коровин**, Элита Ивановна **Мингулина**,
Надежда Григорьевна **Рыжова**

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ

Редактор *Т.С. Костян*. Технические редакторы *В.М. Романова*,
Л.А. Овчинникова. Художественный редактор *Т.А. Коленкова*.
Художник *В.В. Гарбузов*. Корректоры *В.А. Жилкина*, *Г.Н. Петрова*.

ЛР № 010146 от 25.12.96. Изд. № X/E-185. Сдано в набор 29.09.97.
Подп. в печать 29.10.97. Формат 60x88¹/₁₆. Бум. газет. Гарнитура Русская.
Печать офсетная. Объем 15,68 усл. печ. л. 15,93 усл. кр.-отт. 12,65 уч.-изд. л.
Тираж 10 000 экз. Заказ № 479

Издательство "Высшая школа", 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Набрано на персональном компьютере издательства.

Отпечатано в ОАО "Оригинал", 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.