

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

-----

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

---

*Кафедра химии*

**Е.В. Школьников**, доктор химических наук, профессор,  
заслуженный работник высшей школы РФ

## **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

---

# **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

для подготовки бакалавров по направлениям

18.03.01 «Химическая технология»,

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в  
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

всех форм обучения

Санкт-Петербург

2023

Рассмотрено и рекомендовано к изданию  
учебно-методической комиссией Ученого совета  
Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета  
имени С.М. Кирова  
июня 2023 года.

Рецензенты:  
**кафедра неорганической химии СПбГХФУ**  
(зав.кафедрой доктор химических наук, профессор **А.В.Москвин**)

кандидат химических наук, доцент **О.Л.Лобачева**  
(Санкт-Петербургский горный университет)

УДК 546.063(076.5)

**Школьников, Е.В.**

Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум по общей химии: учебное пособие для подготовки бакалавров по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» всех форм обучения

/ Е.В.Школьников. – СПб.:СПбГЛТУ, 2023. – 96 с.

ISBN 978-5-9239- -

*Представлено кафедрой химии.*

В пособии представлены теоретическое введение и практические задания к 12 лабораторным работам по основным разделам общей химии учебных дисциплин «Общая и неорганическая химия», «Общая химия» и «Химия», изучаемых студентами химико-технологических и технических вузов. Представлены также решения типовых примеров и задач.

Целью настоящего учебного пособия является оказание практической помощи студентам при выполнении лабораторных работ, контрольных заданий, а также при подготовке к экзамену или зачету.

. Библиогр. 16. назв. Табл.8 . Ил. 13 .

Темплан 2023 г. Изд. № .

ISBN 978-5-9239- -

© СПбГЛТУ, 2023

# 1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## Лабораторная работа № 1

### Определение химического эквивалента металла

#### Теоретическая часть

##### 1. Основные понятия стехиометрии

*Стехиометрия* — раздел химии, в котором изучаются количественные соотношения химических элементов в веществах и веществ в химических реакциях. Основой для стехиометрических расчетов по химическим формулам и уравнениям является *атомная масса* химических элементов, которая определяется в атомных единицах массы (а.е.м.), равных  $1/12$  массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . В системе СИ значение а.е.м. составляет  $(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$  кг. В химических расчетах в качестве основной единицы количества вещества используется *моль* — количество вещества, содержащего столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов, радикалов, электронов и т.д.), сколько содержится атомов в углероде-12 ( $^{12}\text{C}$ ) массой 0,012 кг (точно). Число структурных единиц, содержащихся в 1 моль(моле) любого вещества, называется *числом Авогадро* ( $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ).

Количественный подход к изучению химических процессов показал, что вещества вступают в химическое взаимодействие в определенных массовых соотношениях. Это привело к введению такого важного понятия как «эквивалент» (Г.Кавендиш, 1767), т.е. равноценное количество, соединительный вес или пай. Дж. Дальтон одним из первых вычислил соединительные веса ряда элементов, принимая соединительный вес водорода за единицу. Учение о химическом эквиваленте развивали в XVIII-XIX веках И.Рихтер, У.Волластон, Й.Берцелиус, М.Фарадей и позднее другие ученые. Приведем современные формулировки химического эквивалента.

*Эквивалент химический (э.х.)* – условная частица, в целое число раз меньшая (или равная) соответствующей ей формульной единицы (ф.е.)- атома, молекулы, иона, радикала и др. В одной ф.е. вещества может содержаться  $n$  э.х. этого вещества ( $n \geq 1$ ). Значения эквивалентного числа  $n$  зависят от химической реакции, в которой данное вещество участвует. В реакциях обмена значения  $n$  определяются стехиометрией реакции, а в реакциях окисления- восстановления — числом электронов, которые принимает одна ф.е. окислителя  $Ox$  или отдает одна ф.е. восстановителя  $Red$ . Молярную массу эквивалента вещества  $B$  можно найти делением молярной массы  $M(B)$  вещества на его эквивалентное число в химической реакции согласно формуле

$$M_3(B) = M(B) / n(B) \quad (1.1)$$

При этом всегда  $M_3(B) \leq M(B)$  [1–3].

По мнению автора, возможны следующие формулировки:

*эквивалент химический Э* (на микроуровне) – атом, молекула, ион, формульная единица или условная часть их, которая присоединяет, замещает или отдает один протон  $p^+$  или  $OH^-$ - ион в кислотно-основных реакциях, соответствует переносимому единичному заряду в реакциях ионного обмена или одному электрону  $e^-$  в окислительно-восстановительных процессах.

Кратко в обобщенном виде: *эквивалент химический Э* – реальная или условная частица, соответствующая в химических процессах обмену или передаче единичного электрического заряда (фактического в ионных соединениях и условного в других).

Молярная масса эквивалента  $M_3$  (г/моль Э, или г/моль экв) содержит число Авогадро  $N_A$  химических эквивалентов Э (на микроуровне) с массой  $m_3$  и определяется формулой

$$M_3 = M \cdot f_3 = m_3 \cdot N_A \cdot (a.e.m.) \leq M, \quad (1.2)$$

где  $M$  – молярная масса чистого индивидуального вещества (г/моль),  $f_3$  – доля частицы, составляющая эквивалент, или *фактор эквивалентности*, равный  $1/n$  (1, 1/2, 1/3...) для рассматриваемой реакции.

*Химический эквивалент элемента* – атом или условная часть атома, соответствующая в химических процессах обмениваемому, отдаваемому или принимаемому единичному заряду (фактическому или условному). Эквивалентная масса элемента на микроуровне равна атомной массе элемента, деленной на модуль степени окисления его в образующемся продукте химического процесса или умноженной на фактор эквивалентности ( $A \cdot f_3$ ) элемента в данном химическом процессе.

Эквивалентные массы элементов H, O, Ca, Si равны соответственно  $A/1 = 1.008 \approx 1$ ,  $A/2 = 8$ ,  $A/2 = 20$ ,  $A/4 = 7$  (а.е.м.) на микроуровне или те же численные значения  $M_3$  в г/моль экв на макроуровне. Эквивалентные массы элемента в соединениях с различной степенью окисления имеют соответственно различающиеся значения (у железа  $A/2$  и  $A/3$  при образовании соединений  $FeO$  и  $Fe_2O_3$ ).

## 2. Закон эквивалентов

В 1792-1794 гг. немецкий химик И. Рихтер впервые дал *частную формулировку закона эквивалентов* (соединительных паев) для нейтра-

лизации кислоты основанием: если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух или большего числа оснований, то количества оснований эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты.

В более общей форме закон эквивалентных соотношений сформулировал английский физико-химик У. Волластон в 1804–1807 гг.

Современная формулировка закона эквивалентов:

*элементы и соединения реагируют между собой, а также замещают друг друга в химических реакциях в определенных количествах, прямо пропорциональных их эквивалентам.*

Или: *массы реагирующих индивидуальных веществ и образующихся продуктов относятся между собой как их молярные эквивалентные массы.* Для реакции  $A + B = C + D$  имеем:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{Mэ(A)}{Mэ(B)} = \frac{m(C)}{m(D)} = \frac{Mэ(C)}{Mэ(D)}, \quad (1.3)$$

Переставляя места средних членов в пропорциях (1.3), получаем *общую формулу закона эквивалентов*

$$n_э(A) = n_э(B) = n_э(C) = n_э(D), \quad (1.4)$$

где  $n_э(A)$ ,  $n_э(B)$ ,  $n_э(C)$ ,  $n_э(D)$  – числа эквивалентов веществ А, В, С и D.

Рассмотрим *частные формулы* закона эквивалентов, эффективные при решении задач и расчетах материальных балансов в химических и химико-технологических процессах.

Для реакций *между индивидуальными газами А и В* закон эквивалентов формулируется так: объемы газов, реагирующих между собой без остатка в изобарно-изотермических условиях, пропорциональны их эквивалентным объемам в тех же условиях. Соответственно имеем пропорцию

$$\frac{V(A)}{V(B)} = \frac{Vэ(A)}{Vэ(B)} \quad \text{или} \quad \frac{V(A)}{Vэ(A)} = \frac{V(B)}{Vэ(B)} \quad (1.5)$$

и равенство чисел эквивалентов  $n_э(A) = n_э(B)$ , см. общую формулу (1.3).

Для реакций *между индивидуальным твердым (жидким) веществом А и однокомпонентным газом В* закону эквивалентов соответствует формула

$$\frac{m(A)}{Mэ(B)} = \frac{V(B)}{Vэ(B)}. \quad (1.6)$$

Закон эквивалентов для реакций между индивидуальным твердым (жидким) веществом *A* и раствором вещества *B* описывается формулой

$$\frac{m(A)}{M_{\text{э}}(A)} = C_{\text{э}}(B) \cdot V(p), \quad \text{или } n_{\text{э}}(A) = n_{\text{э}}(B) \quad (1.7)$$

где  $C_{\text{э}}(B)$  –молярная концентрация эквивалента растворенного вещества *B* ( $1/n$  моль/л, или моль экв/л),  $V(p)$  –объем раствора, л.

Для реакций между раствором 1 вещества *A* и раствором 2 вещества *B* закон эквивалентов используется в форме

$$C_{\text{э}}(A) \cdot V_1(p) = C_{\text{э}}(B) \cdot V_2(p), \quad \text{или } C(1/n_1 A) \cdot V_1(p) = C(1/n_2 B) \cdot V_2(p), \quad (1.8)$$

где  $C(1/n_1 A)$  и  $C(1/n_2 B)$  –молярная концентрация эквивалента *A* в растворе 1 и соответственно *B* в растворе 2. Эквивалентное соотношение (1.7), имеющее также форму

$$N_1 V_1 = N_2 V_2, \quad (1.8^*)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  –нормальности растворов соответственно 1 и 2, является частной формой соотношения (1.5) и широко используется в аналитической химии (титриметрический анализ) для определения точки эквивалентности.

Частной формулой закона эквивалентов для индивидуальных твердых или жидких реагентов являются и соотношения (1.3).

### 3. Эквиваленты химических соединений

Для определения эквивалентных масс сложных веществ следует учитывать химические реакции и использовать *общую формулу закона эквивалентов*: числа эквивалентов реагирующих веществ равны.

Например, в реакции  $2\text{Na} + 0.5\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}$  два эквивалента кислорода  $\frac{1}{2} \text{O}$  согласно общей формуле закона эквивалентов (1.4) реагируют с 2 эквивалентами натрия с образованием 2 эквивалентов ионного оксида. Следовательно  $n(\text{Na}) = 1$ ,  $n(2 \text{Na}) = 2$ ,  $n(\text{Na}_2\text{O}) = 2$ ,  $m_{\text{э}}(\text{O}) = A/2 = 8$ ,  $m_{\text{э}}(\text{Na}) = A/1 = 23$ ,  $m_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{O}) = M_r/2 = 31$ .

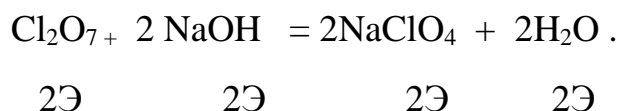
Эквивалентная масса  $m_{\text{э}}$  (на микроуровне) ионного оксида  $A_x\text{O}_y$  (степень окисления кислорода в оксиде –2) равна молекулярной массе оксида  $A_x\text{O}_y$ , деленной на удвоенное число атомов кислорода ( $2y$ ) в химической формуле оксида активного металла (Li – Cs, Mg – Ba, La).

При этом выполняется *правило*: эквивалентная масса ионного оксида равна сумме эквивалентных масс элемента и кислорода.

Например,  $m_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{O}) = m_{\text{э}}(\text{Na}) + m_{\text{э}}(\text{O}) = 23 + 8 = 31$ .

Эквивалентную массу молекулярного и полимерного оксида с преимущественно ковалентными связями определяют применительно к конкретной химической реакции, используя равенство чисел эквивалентов исходных и образующихся веществ.

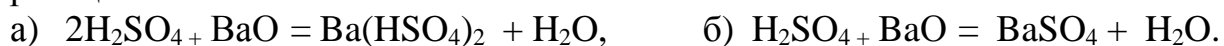
**Пример 1.1.** Определить эквивалентную массу  $m_3$  молекулярного оксида  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  в реакции



*Решение.* В соответствии с общей формулой закона эквивалентов (1.4) два эквивалента  $\text{NaOH}$  ( $f_3=1$ ) реагируют с двумя эквивалентами  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Отсюда  $f_3(\text{Cl}_2\text{O}_7) = 1/2$  и  $m_3(\text{Cl}_2\text{O}_7) = M_r \cdot f_3 = 183/2 = 91,5$

Эквивалентная масса  $m_3$  или молярная масса эквивалента  $M_3$  кислоты  $\text{H}_x\text{An}$  равна молекулярной или молярной массе кислоты, деленной на число замещаемых в реакции атомов водорода в молекуле (формульной единице, ф.е.), или на основность кислоты.

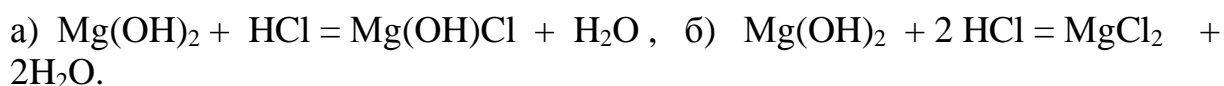
**Пример 1.2.** Определить эквивалентную массу  $m_3$  серной кислоты в реакциях



*Решение.* Так как в реакции (а) замещается один атом водорода в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_r/1 = 98$ . В реакции (б) замещаются два атома водорода в молекуле  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поэтому  $m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_r/2 = 49$ . Такие же результаты получаем, исходя из общей формулы (1.4): одна ф.е. ионного оксида  $\text{BaO}$  содержит 2 эквивалента Э и взаимодействует в реакциях (а) и (б) с 2 эквивалентами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , фактор эквивалентности  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равен соответственно 1 и 1/2.

Эквивалентная масса  $m_3$  (на микроуровне) или молярная масса эквивалента  $M_3$  основания  $\text{Kt}(\text{OH})_x$  равна молекулярной или молярной массе основания, деленной на число замещаемых в реакции гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  в молекуле (ф.е.), или на кислотность основания.

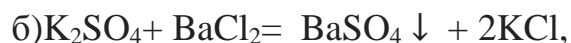
**Пример 1.3.** Определить эквивалентную массу  $m_3$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в реакциях



*Решение.* Так как в реакции (а) замещается один гидроксид-ион в ф.е.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $m_3 \text{Mg}(\text{OH})_2 = M_r/1 = 58,3$ . В реакции (б) замещаются два  $\text{OH}^-$  иона в ф.е.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , поэтому  $m_3 \text{Mg}(\text{OH})_2 = M_r/2 = 29,15$ .

Эквивалентная масса  $m_3$  (на микроуровне) или молярная масса эквивалента  $M_3$  ионной соли  $Kt_xAn_y$  равна формульной или молярной массе соли, деленной на модуль обмениваемого или замещаемого в реакции заряда катионов или анионов.

**Пример 1.4.** Определить молярную массу эквивалентов солей  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и соответственно в реакциях: а)  $\text{CuCl}_2 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{Cu} \downarrow$ ,



*Решение.* а) Единичному электрическому заряду при замещении катиона  $\text{Cu}^{2+}$  цинком соответствует  $1/2$  ф.е  $\text{CuCl}_2$ , фактор эквивалентности  $f_3$  соли равен  $1/2$ , а молярная масса эквивалента  $M_3$  ( $\text{CuCl}_2$ )  $= M/2 = 134,5/2 = 67,25$  г/моль экв. Или  $m_3(\text{CuCl}_2) = m_3(\text{Cu}^{2+}) + m_3(\text{Cl}^-) = 31,75 + 35,5 = 67,25$ . При этом выполняется *правило*: эквивалентная масса ионной соли равна сумме эквивалентных масс катиона и аниона.

б) Единичному электрическому заряду при обмене двух катионов  $\text{K}^+$  на один двухзарядный катион  $\text{Ba}^{2+}$  соответствует  $1/2$  ф.е  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , фактор эквивалентности  $f_3$  соли равен  $1/2$ , а молярная масса эквивалента  $M_3$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )  $= M/2 = 174/2 = 87$  г/моль экв.

#### Экспериментальная часть

*Оборудование и реактивы:* прибор для определения эквивалента, барометр, термометр, навески металла, раствор серной кислоты.

*Цель работы*– определение химического эквивалента металла волнометрическим методом.

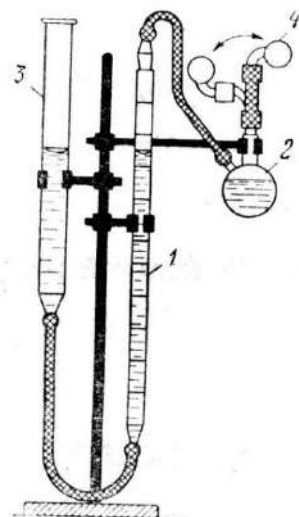
Прибор для определения эквивалента металла [3] изображен на рис.1.1 и состоит из бюретки 1 на 50 мл, круглодонной колбы 2 на 50 мл со шлифом №14, уравнивающей открытой стеклянной трубки 3 на 100 мл и Г-образной колбочки 4 на 10 мл. Бюретки 1 и 3 закреплены вертикально в штативе, соединены резино-вой трубкой и наполовину заполнены водой. Бюретка 1 соединена с боковым отростком круглодонной колбы 2 резиновой трубкой. В круглодонной колбочке 2 находится 30-40мл разбавленной серной кислоты, используемой неоднократно. Г-образная колбочка 4 соединена с круглодонной колбой 2 гибкой резиновой трубкой (диаметр 16 мм) со шлифом № 14.

#### Выполнение работы

Снимают Г-образную колбочку 4(см. рис.1.1), ослабляют пружинный зажим лапки держателя бюретки 3, поднимают бюретку вверх и закрепляют ее в таком положении, чтобы уровень воды(нижний край мениска) в бюретке 1 оказался на нулевом делении и соответствовал уровню воды в трубке 3, расположенной близко и параллельно бюретке 1.



В сухую Г-образную колбочку 4, используя сухую воронку, помещают навеску( все кусочки или гранулы ) металла и записывают общую массу металла . Затем колбочку с навеской металла осторожно соединяют с помощью гибкой трубки и шлифа с круглодонной колбой 2, как показано на рисунке.



*Рис.1.1. Прибор для определения эквивалента металла:*

1–измерительная бюретка, 2– круглодонная колба со шлифом, 3–уровнительная трубка, 4 – Г-образная колбочка.

До проведения реакции металла с кислотой прибор проверяют на герметичность. Для этого опускают уровнительную трубку 3 вниз на 15–20 см. Уровень воды в бюретке 1 несколько снизится и останется без изменения, если прибор герметичен. При возвращении трубки 3 на прежнее место уровень воды в бюретке 1 должен быть на том же делении.

Убедившись в герметичности прибора и придерживая шлиф, наклоняют Г-образную колбочку 4 таким образом, чтобы вся навеска металла упала в колбу 2 с кислотой. Водород, образующийся в результате реакции металла с кислотой, вытесняет воду из бюретки 1 в трубку 3, которую следует, ослабив зажим, опускать вниз вслед за понижающимся уровнем воды в бюретке 1. Когда прекратится понижение уровня воды в бюретке и реакционная колба охладится(через 3– 4мин) до комнатной температуры, приводят уровни воды в бюретке и соединенной с ней трубкой 3 к одинаковой высоте и измеряют по нижнему краю мениска в бюретке 1 объем выделившегося водорода  $V$  с точностью 0.1 мл.

Объем выделившегося водорода приводят к нормальным условиям, используя объединенный газовый закон и учитывая, что давление водорода

в бюретке равно разности между атмосферным давлением  $p$  и давлением насыщенного водяного пара  $h$  при температуре  $t$  опыта:

$$V_0 = \frac{V(p-h) \cdot 273,15}{(t+273,15) \cdot 101,3}, \quad (1.9)$$

где  $V_0$  –объем (мл) выделившегося водорода, приведенный к нормальным условиям(н.у). Затем по частной формуле (1.6) закона эквивалентов находят экспериментальное значение молярной массы эквивалента металла

$$M_3 = \frac{11200 \cdot m}{V_0}, \quad (1.10)$$

где 11200 мл/ моль экв – эквивалентный объем водорода при н.у.,  $m$  – масса металла(г).

Если полученный результат приемлемый, вычисляют относительную погрешность определения эквивалентной массы металла (названного преподавателем) в процентах по формуле

$$\frac{\Delta M_3}{M_3} = \frac{(M_3 - M_3^T) \cdot 100}{M_3^T} \%, \quad (1.11)$$

где  $M_3^T$  –теоретическое значение молярной массы эквивалента металла, полученное делением молярной массы элементного металла на число электронов, отдаваемых его атомом в процессе замещения катионов водорода кислоты.

Кроме того, рассчитывают с использованием закона эквивалентов массу 100%-ной серной кислоты, израсходованной в реакции с навеской металла.

Результаты измерений и расчетов представляют в таблице.

Определяемая величина	Единица измерения
Масса металла(навеска) $m$	г
Объем вытесненного водорода при условиях опыта $V$	мл
Объем вытесненного водорода при нормальных условиях $V_0$	мл
Температура опыта $t$	$^{\circ}\text{C}$
Атмосферное давление $p$	кПа
Давление насыщенного водяного пара $h$ при температуре $t$	кПа
Молярная масса эквивалента металла $M_3$ , найденная экспериментально	г/моль экв
Молярная масса эквивалента металла $M_3^T$ теоретическая	г/моль экв
Относительная погрешность определения $\Delta M_3/M_3$	%

Масса 100%-ной серной кислоты, израсходованной в реакции с граммами металла	$m$	г
---	-----	---

*Требования к отчету.* Отчет должен содержать титульный лист, названия дисциплины и лабораторной работы, выполнение работы, рисунок прибора, расчеты, заполненную таблицу и вывод.

## Лабораторная работа № 2

### Определение постоянной калориметра по энтальпии растворения ионной соли

#### Теоретическая часть

В зависимости от того, растворяется ли вещество в чистом растворителе или в растворе определенной концентрации, различают интегральные и дифференциальные энтальпии (теплоты) растворения. *Интегральной энтальпией растворения* называется энергетический эффект растворения одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы получить раствор заданной концентрации.

Если при растворении образуется бесконечно разбавленный раствор, то энергетический эффект растворения называют *первой интегральной энтальпией растворения*  $\Delta H_{l,m}$ . Практически ее определяют экстраполяцией концентрационной зависимости интегральных энтальпий растворения на нулевую концентрацию. *В случае образования насыщенного раствора речь идет о полной (последней) интегральной энтальпии растворения.*

При растворении ионных соединений в воде происходят процессы разрушения кристаллической решетки и гидратация ионов. Величина *энтальпии гидратации*  $\Delta H_{\text{гидр}}$  определяется количеством теплоты, выделяющейся при переходе 1 моля ионов из вакуума в водный раствор. Экспериментально определяются только суммарные термодинамические характеристики гидратации катионов и анионов электролита. Однако величины  $\Delta H_{\text{гидр}}$  можно рассчитать, используя известные энтальпии других процессов.

По закону Гесса энтальпию растворения  $\Delta H_{\text{раств}}$  можно представить в виде алгебраической суммы энтальпии разрушения кристаллической решетки ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ ) и энтальпии гидратации ионов ( $\Delta H_{\text{гидр}} < 0$ ):

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр}} \quad \text{или} \quad \Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{реш}}. \quad (1.12)$$

При расчете по уравнению (1.12) находят сумму энтальпий гидратации катиона и аниона. Энтальпию гидратации данного иона определяют по

известной энтальпии гидратации противоиона. В ряду ионов с однотопной электронной конфигурацией энтальпия гидратации возрастает (по модулю) с уменьшением размера иона (например, при переходе  $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  от  $-280$  до  $-531$  кДж/моль) и с увеличением заряда иона (при переходе  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$  от  $-423$  до  $-4694$  кДж/моль [2]).

В зависимости от соотношения величин  $\Delta H_{\text{реш}}$  и  $\Delta H_{\text{гидр}}$  энергетический эффект растворения может быть отрицательным или положительным. Так, при стандартных условиях растворение кристаллов KOH происходит с выделением теплоты:

$$\begin{aligned} \text{KOH(к)} &= \text{K}^+(\text{р}) + \text{OH}^-(\text{р}), \\ \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{решKOH(к)}}^{\circ} + \Delta H_{\text{гидрK}^+}^{\circ} + \\ &+ \Delta H_{\text{гидрOH}^-}^{\circ} = 790 - 339 - 510 = -59 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Напротив, растворение кристаллов  $\text{KNO}_3$  – процесс эндотермический:

$$\begin{aligned} \text{KNO}_3(\text{к}) &= \text{K}^+(\text{р}) + \text{NO}_3^-(\text{р}), \\ \Delta H_{\text{раств}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{решKNO}_3(\text{к})}^{\circ} + \Delta H_{\text{гидрK}^+}^{\circ} + \\ &+ \Delta H_{\text{гидрNO}_3^-}^{\circ} = 684 - 339 - 310 = 35 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Калориметрическим методом определить изменение температуры при растворении ионной соли в воде с известной энтальпией (теплотой) растворения и рассчитать постоянную калориметрической системы  $K^*$  с раствором, погруженными в раствор термометром и мешалкой, и постоянную пустого калориметра  $K$  (без раствора).

*Используемое оборудование и реактивы:* простой калориметр с магнитной мешалкой и лабораторным термометром с ценой деления  $0,1$  °C (рис. 1.2) или калориметр с термометром Бекмана и электромеханической мешалкой, электронные микровесы, секундомер, фарфоровая ступка, стеклянная воронка, измельченный химически чистый хлорид калия (нитрат калия, хлорид аммония) с известной теплотой растворения, дистиллированная вода.

Точный расчет теплоемкостей составных частей калориметра не всегда возможен. Поэтому *постоянную калориметра  $K$  без калориметрической жидкости* определяют по изменению температуры при растворении определенного количества хорошо растворимой соли с известной теплотой растворения.

Уравнение теплового баланса в данном случае можно записать так:

$$\Delta_{\text{sol}}H^0_T = -\Delta T[(m_1 + m_2)c + K], \quad (1.13)$$

откуда постоянная калориметра

$$K = (-\Delta_{\text{sol}}H^0_T / \Delta T) - (m_1 + m_2)c = -\Delta_{\text{sol}}H^0_m \cdot m_2 / (\Delta T \cdot M_2) - (m_1 + m_2)c, \quad (1.14)$$

где  $\Delta_{\text{sol}}H^0_T$  – энергетический эффект процесса растворения (Дж);

$\Delta_{\text{sol}}H^0_m$  – интегральная молярная энтальпия растворения соли (Дж/моль);

$m_1$  – масса воды (г);  $m_2$  – масса соли в растворе (г);  $M_2$  – молярная масса соли (г/моль);  $c$  – теплоемкость раствора, для определения которой рекомендуется использовать справочные данные, например [8].

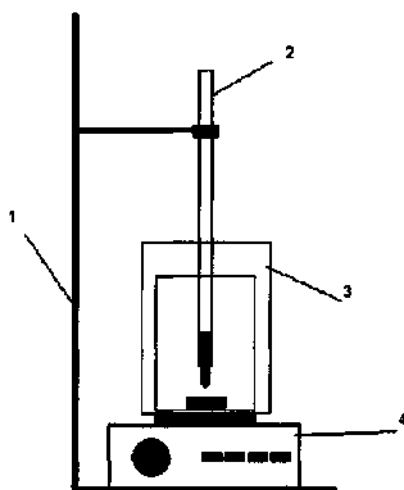


Рис.1.2. Схема калориметрической установки  
1 – штатив, 2 – термометр, 3 – калориметр, 4 – магнитная мешалка.

Энтальпия растворения соли зависит от молярной концентрации образующегося раствора, которую необходимо вычислить и на основании справочных данных определить энтальпию растворения этой соли для заданной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

### Выполнение работы

1. Во внутренний сосуд калориметра(рисунок) через отверстие в крышке, используя воронку, наливают 200 мл дистиллированной воды, вставляют термометр, включают мешалку и секундомер.

2. Отверстие в крышке калориметра закрывают пробкой, включают мешалку и в течение 5 – 10 мин записывают через 60 сек показания термометра (предварительный период калориметрического опыта). Затем во внутренний сосуд калориметра, используя сухую воронку, быстро всыпают заранее взвешенные на аналитических весах, например 3,733 г соли KCl(для получения раствора с молярной концентрацией 0,25 моль/кг

воды), *быстро* вынимают воронку и закрывают отверстие пробкой, и затем, не выключая мешалку и секундомер, продолжают записывать через 10–15 сек в главном периоде (1–2 мин) показания термометра и ещё 5–10 мин через 60 сек в заключительном периоде опыта до установления относительно равномерного изменения температуры. Результаты заносят в таблицу. *Интегральная молярная теплота растворения KCl с образованием 0,25 молярного раствора при 25°C равна  $\Delta_{sol}H_m^0 = 17560$  Дж/моль [7].*

### Изменение температуры во время опыта

Время, мин	Значения температуры		
	предварительный период	главный период	заключительный период

Постоянную калориметрической системы  $K^*$ , включая калориметрическую жидкость, определяем по формуле

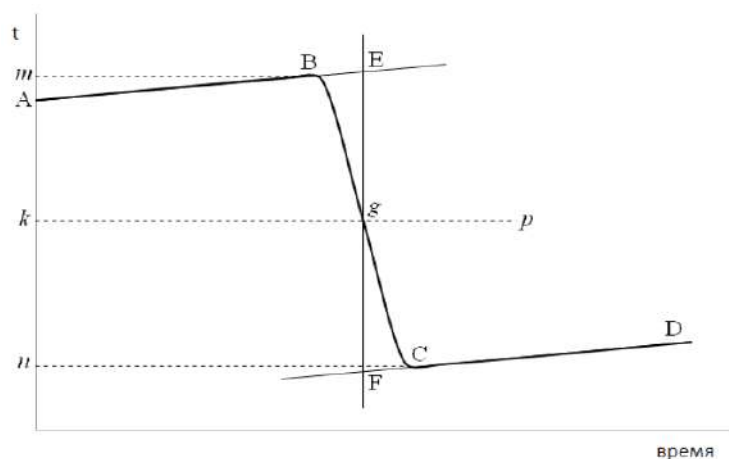
$$K^* = 17560 \cdot 3,733 : (74,65 \cdot \Delta T) \text{ Дж/К}, \quad (1.15)$$

где 74,65 - молярная масса KCl, г/моль,  $\Delta T$  – действительное изменение температуры (в кельвинах), определенное по графику.

### Графическое определение действительного изменения температуры

По полученным экспериментальным данным калориметрии строится график в координатах «температура – время» (рис. 1.3). Время, относящееся к участку АВ, называется предварительным периодом, ВС — главным, CD — заключительным.

Для определения действительного изменения температуры  $\Delta T$  проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов АВ и CD. За начало главного периода принимают момент начала термохимического процесса (растворения соли, химического процесса), после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD. Точки В и С проектируют на ось ординат, находят середину отрезка  $mn$  и проводят линию  $kp$ . Через точку  $g$  проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки АВ и CD до пересечения с вертикалью в точках Е и F.



**Рис.1.3. Определение действительного изменения температуры в эндотермическом процессе**

Отрезок  $EF$  соответствует действительному изменению температуры  $\Delta T$  в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен. Действительное изменение температуры сопровождало бы исследуемый термохимический процесс в условиях, исключающих потери тепла в окружающую среду.

### Лабораторная работа № 3

#### Определение энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

##### Теоретическая часть

Энтальпия нейтрализации – это энергетический эффект реакции нейтрализации 1 моля эквивалентов сильной кислоты 1 молем эквивалентов сильного основания с образованием 1 моля жидкой воды.

Например:  $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + Q \text{ кДж}$

или для уравнения в ионном виде  $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+) + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + Q \text{ кДж}$ .

При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, независимо от природы аниона кислоты и катиона основания, протекает один и тот же экзотермический процесс - образование молекулы воды из катионов водорода(точнее гидроксония) и гидроксид-анионов

Кислотно-основное обменное взаимодействие слабых кислот с сильными основаниями или сильных кислот со слабыми основаниями сопровождается одновременной неполной диссоциацией на ионы слабого электролита. При этом выделяется или поглощается теплота кислотно-основного взаимодействия, которая зависит от теплоты, поглощаемой при

распаде молекул на ионы, и выделяемой теплоты сольватации(гидратации) ионов молекулами полярного растворителя(воды).

При взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных растворах с образованием 1 моля воды выделяется почти одинаковое количество теплоты( $57,0 \pm 0,7$ кДж/ моль при 298К). Постоянство теплоты нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов  $H^+$  ( точнее  $H_3O^+$  ) кислоты и ионов  $OH^-$  основания образуются молекулы воды  $H_2O$  .

Так как при сливании растворов кислоты и основания происходит изменение объемов, то *при точном определении теплоты нейтрализации нужно еще учитывать две промежуточные теплоты разбавления* [ 6 ].

Принимая, что теплоемкости растворов щелочи и кислоты примерно равны теплоемкости воды  $c$ , рассчитываем термохимическую величину теплоты нейтрализации по формуле

$$q = (m_1 c + m_2 c + K) \cdot \Delta T, \quad (1.16)$$

где  $m_1$  – масса раствора щелочи;  $m_2$  – масса раствора кислоты;  $\Delta T$  – действительное повышение температуры,  $K$ –постоянная пустого калориметра, определяемая количеством теплоты(Дж), необходимой для повышения температуры на 1 градус.

#### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Калориметрическим методом определить энтальпию (теплоту)нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

*Используемые реактивы и оборудование:* раствор NaOH( $C = 0,1$ моль/л ); раствор  $HNO_3$  ( $C = 9,6$  моль/л ) или HCl(  $C= 5$  моль/л); дистиллированная вода; простой калориметр с магнитной мешалкой и лабораторным термометром с ценой деления  $0,1$  °С(см. выше рис.1.2) или калориметр с термометром Бекмана и электромеханической мешалкой, мерная пипетка на 5 мл и мерный цилиндр на 200 мл.

#### Выполнение работы

1. Если постоянная  $K$  используемого калориметра неизвестна, то проведите калориметрическое определение изменения температуры  $\Delta T$  растворения ионной соли(KCl) с известной теплотой растворения и рассчитайте  $K$  по уравнению (1.14), см. работу №2.
2. Определите теплоту процесса нейтрализации и разведения  $q_1$ . Для этого в калориметрический внутренний сосуд (рис. 1.2) через отверстие в крышке



калориметра с помощью воронки налейте 200 мл 0,1 М раствора NaOH и, закрыв отверстие пробкой, включите мешалку и измеряйте температуру через 1 мин в течение 5–10 минут (*предварительный период*). Затем, не выключая мешалку, через отверстие в крышке калориметра, с помощью мерной пробирки быстро внесите 2,1 мл 9,6 М раствора азотной кислоты HNO<sub>3</sub> или 3,4 мл 6М раствора HCl и сразу закройте отверстие пробкой. Продолжайте измерять температуру каждые 5–10 сек в быстром процессе повышения температуры вследствие реакции нейтрализации и разбавления (главный период менее 1 мин) и затем через минуту в течение 5–10 минут до наблюдения равномерного изменения температуры (заключительный период). Результаты внесите в табл. 1.2 (см. работу №2).

6. Графически определите действительное значение  $\Delta T$  (см. работу №2).

7. Полученное значение теплоты нейтрализации пересчитайте на 1 моль кислоты по формуле

$\Delta H_{\text{нейтр}} = q \cdot 1000 : (V \cdot C_M)$  где  $V$  – объем кислоты, мл;  $C$  – молярная концентрация кислоты, моль/л.

8. Сравните полученный результат с ожидаемым значением ( $57,0 \pm 0,7$  кДж/моль) и сделайте вывод по работе.

9. Оформите отчет по работе, указав название, цель, оборудование и реактивы. В отчете должны быть таблицы с результатами изменения температур в опытах, графики по этим таблицам и расчеты, выполненные в соответствии с формулами.

## *Лабораторная работа № 4*

### **Скорость химической реакции**

#### Теоретическая часть

Химические реакции протекают в пределах одной фазы (гомогенные реакции в растворах и газах) или на поверхности раздела фаз (гетерогенные реакции). Скорость гомогенных реакций зависит от многих факторов: природы и концентраций реагентов, температуры, давления, влияния катализаторов, воздействия ультразвука, излучений и др. В курсе общей химии даются необходимые представления о зависимостях скорости изотермической реакции от концентраций реагентов и от температуры, исследование которых является основной и наиболее распространенной задачей химической кинетики.

#### **1. Основные понятия и определения**

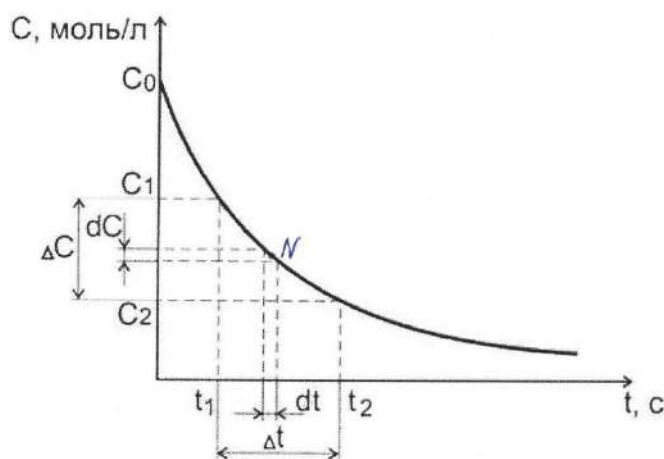
Химические реакции являются в принципе *обратимыми* (двухсторонними). Реакция *необратима*, если химическое равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов (константа равновесия

гораздо больше 1). Обычно в ходе необратимых реакций хотя бы один продукт реакции удаляется из сферы реакции в виде мало растворимого, мало диссоциированного или газообразного вещества.

*Скорость гомогенной реакции* в закрытой системе ( без материального обмена с окружающей средой) определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. *Скорость гетерогенной реакции* – количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз. Для определения скорости реакции в открытой системе (реактор смешения) необходимо знать еще скорость массопередачи. *Средняя скорость* гомогенной реакции вычисляется по формуле

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (1.17)$$

где  $\Delta C$  –изменение концентрации реагента за интервал времени  $\Delta t$ . Здесь знак плюс для вычисления скорости по накоплению продукта реакции, знак минус –для определения скорости реакции по убыли исходного вещества. *Истинная скорость* гомогенной реакции в данный момент является пределом средней скорости при  $\Delta t \rightarrow 0$  ( в точке  $N$ , см ниже рис.1.4) и равна производной концентрации по времени, т.е.  $v = \pm dC/dt$  в закрытой системе с постоянным объемом. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции определяется соображениями удобства, экспрессности и точности метода его аналитического определения.



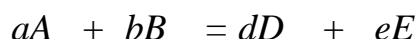
**Рис.1.4.Средняя и истинная скорость реакции по исходному веществу**

Если реакция протекает в несколько последовательных стадий, то скорость всего процесса определяется наиболее медленной из них, т.е. *лимитирующей стадией*.

## 2. Основной постулат химической кинетики. Порядок реакции и молекулярность

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации выражается *законом действия масс* (основным постулатом) химической кинетики, впервые предложенным К. Гульдбергом и Вааге в 1864– 1867 гг., который в настоящее время можно сформулировать следующим образом:

*скорость гомогенной кинетически простой(в одну стадию) реакции или отдельной стадии кинетически сложной реакции*

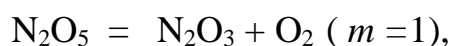


*в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ*

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b \quad (1.18)$$

*в степени, показатели которой равны стехиометрическим коэффициентам  $a$  и  $b$  уравнения прямой реакции.* Коэффициент пропорциональности  $k$  для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной, называется *константой скорости реакции* и численно равен скорости при единичных концентрациях реагентов.

Примерами одностадийных реакций в газовой фазе являются следующие моно-, ди- и тримолекулярная реакции:



Здесь  $m$  – *молекулярность* реакции, характеризующая механизм одностадийного процесса и определяемая числом частиц(молекул, ионов, атомов), одновременно участвующих в элементарном акте химического превращения( $m = 1, 2, 3$ ). Реакции с большей молекулярностью неизвестны из-за весьма малой вероятности одновременного столкновения четырех и большего числа реакционноспособных частиц.

Для обратимых одностадийных реакций вблизи состояния равновесия (например,  $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ ) фактически наблюдаемая скорость равна разности скоростей прямой и обратной реакций, а отношение констант скорости прямой  $k_1$  и обратной  $k_2$  реакций равно *константе химического равновесия* ( $K_c = k_1 / k_2$ ). Для исходных состояний, удаленных от равновесного состояния, скоростью обратной реакции обычно пренебрегают.

В большинстве случаев химические реакции протекают в несколько стадий (последовательных, параллельных или сопряженных) и являются кинетически сложными. Поэтому для характеристики кинетики реакций введено понятие *порядок реакции* (частный и общий). Порядок реакции по отдельному компоненту, или *частный порядок* – показатель степени  $n_i$ , в которой концентрация этого компонента входит в устанавливаемое экспериментально *кинетическое уравнение реакции*

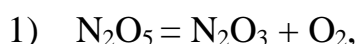
$$v = k C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} . \quad (1.19)$$

Сумма показателей степени  $n_1$  и  $n_2$  в кинетическом уравнении (1.19) определяет *общий концентрационный порядок реакции*  $n_c$  (любое число). Порядок и молекулярность совпадают лишь для немногочисленных элементарных (одностадийных), или кинетически простых реакций, для которых имеется соответствие кинетического и стехиометрического уравнений, т.е.:  $n_1 = a$ ,  $n_2 = b$ . Частные и общий порядки реакций определяют экспериментально аналитическими и графическими методами [9].

Примером сложной реакции является реакция в газовой фазе



протекающая в две последовательные стадии :



Первая стадия весьма медленная, и поэтому суммарная реакция разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$  является реакцией первого порядка, т.е. имеет место

$v = k \cdot C(\text{N}_2\text{O}_5)$ . Иными словами, если в сложной реакции можно выделить самую медленную стадию, то молекулярность последней равна общему порядку реакции (1, 2, 3).

*Общий порядок сложной реакции может оказаться дробной величиной, а также нулем и отрицательным числом*, если отдельные стадии реакции имеют соизмеримые скорости. Скорость реакций нулевого порядка не зависит от концентрации реагентов ( $v = k(T)$ ). Это характерно для многих гетерогенных реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения. Скорость сложной обратимой реакции синтеза аммиака  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  не описывается уравнением  $v = k \cdot C^3(\text{H}_2) \cdot C(\text{N}_2)$ , приводимым нередко в учебно-методических изданиях. Экспериментально получено приближенное кинетическое уравнение

$$v = k C^{1.5}(\text{H}_2) \cdot C(\text{N}_2) \cdot C^{-1}(\text{NH}_3) , \quad (1.20)$$

откуда следует общий порядок реакции синтеза аммиака  $n_c=1,5$ . Для пятистадийной реакции синтеза бромоводорода из простых веществ  $n_c= 0,5$ . Таким образом, *нельзя составлять кинетические уравнения реакций на основании стехиометрических уравнений*, не отражающих весьма часто механизм процесса. Вместе с тем *закон действия масс применим к элементарным стадиям сложных реакций*.

### 3. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса

Зависимость скорости гомогенных элементарных химических реакций от температуры описывается эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*

$$v_2/v_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (1.21)$$

где  $v_2$  и  $v_1$  – значения скорости реакции соответственно при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ,  $\gamma$  – температурный коэффициент реакции, равный  $2 \div 4$ . Скорость гетерогенных реакций изменяется обычно менее сильно и может уменьшаться при нагревании. Напротив, скорость биохимических процессов может увеличиваться в десятки и сотни раз при повышении температуры на один градус. Более строгим является *уравнение Аррениуса* (1889 г., Швеция)

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (1.22)$$

где  $k$  – константа скорости, или удельная скорость реакции;  $k_0$  или  $a\sqrt{T}$  – слабо зависящий от температуры предэкспоненциальный множитель (частота столкновений молекул);  $E_a$  – энергия активации реакции,  $R$  – газовая константа ( $\sim 8,314$  Дж/(моль·К)),  $T$  – абсолютная температура, К.

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме

$$d \ln k / dt = E_a / RT^2 \quad (1.23)$$

выводится из термодинамического уравнения изобары Вант-Гоффа.

Для элементарной (в одну стадию) реакции  $E_a$  означает минимальную избыточную (сверх средней) энергию реакционноспособных частиц (Дж/моль);  $R$  – газовая постоянная, равная  $8,314$  Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютная температура. Энергия активации – это энергетический барьер, который исходные вещества  $A_2$  и  $B_2$  должны преодолеть для образования активированного комплекса (переходного состояния) с ослабленными внутримолекулярными связями и намечающимися межмолекулярными связями (см. ниже рис.1.5).

Экзотермические реакции протекают с меньшей энергией активации, чем эндотермические. Чем выше энергия активации, тем меньше доля активных частиц, способных к химическому взаимодействию. Высокий

энергетический барьер ( $E_a > 120$  кДж/моль) является причиной того, что многие химические реакции при комнатной температуре не протекают, хотя термодинамически возможны (изменение энергии Гиббса  $\Delta G < 0$ ).

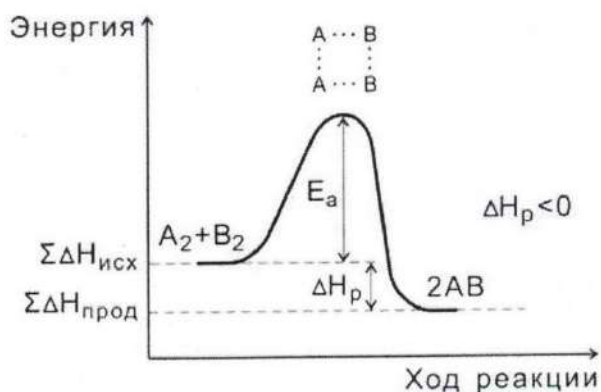


Рис.1.5. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции  $A_2 + B_2 = 2AB$

В случае сложных реакций параметр  $E_a$  является некоторой функцией энергий активации отдельных стадий, так что его корректнее называть *эффективной энергией активации*. Для реакций рекомбинации свободных радикалов и атомов энергия активации равна нулю.

Поскольку концентрации реагентов практически не зависят от температуры, то в соответствии с уравнениями (25) и (28) для скорости реакции уравнение Аррениуса имеет вид

$$v = v_0 \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (1.24)$$

где  $v_0 = k_0 C_A^{n_1} C_B^{n_2}$ .

Энергия активации  $E_a$  и температурный коэффициент реакции  $\gamma$  связаны приближенным соотношением [9]

$$\gamma \approx \exp\left[\frac{10E_a}{RT(T+10)}\right], \quad (1.25)$$

получаемым комбинированием выражений (1.22) и  $\gamma = v_{T+10}/v_T$ . Из соотношения (1.25) следует, что *правило Вант-Гоффа выполняется при  $T=300$ К для реакций с энергией активации 55–110 кДж/моль.*

Уравнение Аррениуса является одним из основных уравнений химической кинетики, а энергия активации — важной количественной характеристикой реакционной способности веществ. Из уравнения Аррениуса следует, что при стремлении температуры к абсолютному нулю химическая активность любых веществ исчезает. При крайне низких температурах становятся существенными квантовомеханические эффекты туннелирования, уравнение Аррениуса не выполняется, скорость

химических реакций перестает зависеть от температуры и достигает конечного ненулевого значения.

#### 4. Методы определения энергии активации

Экспериментальное определение энергии активации реакции проводят путем исследования зависимостей константы скорости  $k$  (или скорости  $v$ ) реакции от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса (1.24). Логарифмированием его получают выражение

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.26)$$

Энергию активации  $E_a$  определяют *графически* в координатах  $\ln k - 1/T$  (или  $\lg k - 1/T$ ) по формуле

$$E_a = R \frac{\Delta \ln k}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)} \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ моль}, \quad (1.27)$$

где  $E_a / R$  равно отношению катета противолежащего  $\Delta \ln k$  к катету прилежащему  $1/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ) к острому углу ( $180 - \alpha$ ) в прямоугольном треугольнике (см. ниже рисунок), гипотенузой которого является прямая линия  $\ln k (T^{-1})$ .

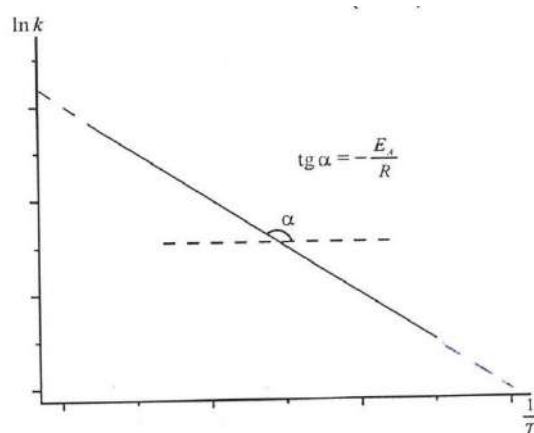


Рис.1.6. Экспериментальная зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры в аррениусовых координатах

Аналитическое определение энергии активации реакции проводят по формуле

$$E_a = \frac{R T_2 T_1 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1} \quad (1.28)$$

где  $k_1$ ,  $k_2$  — константы скорости реакции при абсолютной температуре соответственно  $T_1$  и  $T_2$ .

**Пример 1.5.** Вычислить температурный коэффициент  $\gamma$  и энергию активации  $E_a$  реакции, скорость которой возрастает в 729 раз при нагревании от 27 до 87 °С.

*Решение.* В соответствии с выражением (1.21) имеем

$$\frac{v_{360}}{v_{300}} = \gamma^6 = 729,$$

откуда находим  $\gamma = 729^{1/6} = 3$ .

Энергию активации можно найти двумя способами: во-первых, по формуле (1.28)

$$E_a = \frac{R T_2 T_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{T_2 - T_1} \cdot 10^{-3} = 98,6 \text{ кДж/моль};$$

во-вторых, используя приближенное соотношение (1.25) для  $T_{cp} = 330 \text{ К}$  между  $E_a$  и  $\gamma$ , откуда следует  $E_a \approx 102 \text{ кДж/моль}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Реактивы, оборудование и посуда:* 2 % –ный раствор тиосульфата натрия, 2 % –ный раствор серной кислоты, дистиллированная вода, водяная баня, измерительные цилиндры на 10 мл, цилиндрические пробирки на 20 мл, воронки, термометры, секундомеры.

*Цель работы* – экспериментальное определение зависимостей скорости гомогенной реакции от концентрации и температуры. В результате реакции между  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется не растворимая в воде элементарная сера. Реакция протекает в две стадии:



Время от начала реакции до появления светло-голубой опалесценции, вызванной образованием серы в коллоидном состоянии, зависит от концентрации тиосульфата и от температуры. *Концентрация серной кислоты на скорость исследуемой реакции не влияет*, так как стадия I проходит моментально. Скорость реакции в целом определяется скоростью медленной стадии II:

$$v = k [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3], \quad (1.29)$$

где  $k$  – константа скорости стадии II.

#### **Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации**

В три пробирки поочередно налить 2%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : в первую – 3, во вторую – 6, в третью – 9 мл. К содержимому первой пробирки добавить 6, а к содержимому второй пробирки – 3 мл воды. Отмерить другой мензуркой 3 мл 2%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Быстро перелить кислоту в первую пробирку, включив секундомер в начальный момент смешения растворов, и отметить, через сколько секунд на выбранном темном фоне



появляется заметная опалесценция (помутнение) раствора. Содержимое пробирки немедленно вылить в раковину и тщательно вымыть пробирку. С двумя другими пробирками выполнить аналогичный опыт. Результаты внести в следующую таблицу.

№ пробирки	Объем, мл			Концентрация Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\frac{a}{a+b+c}$	Время, <i>t</i> , с	Скорость реакции $V = \frac{1}{t}, \text{с}^{-1}$
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>a</i> )	H <sub>2</sub> O ( <i>b</i> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( <i>c</i> )			
1	3	6	3	0,25		
2	6	3	3	0,50		
3	9	–	3	0,75		

Проверить выполнение зависимости  $v = k [Na_2S_2O_3]$ , представив результаты графически, откладывая на оси абсцисс концентрацию Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а на оси ординат – среднюю скорость реакции ( $1/t, \text{с}^{-1}$ ).

### Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры

Налить поочередно в три пробирки по 6 мл раствора тиосульфата натрия, а в другие три – по 6 мл серной кислоты. Поместить одну пару пробирок (кислота – тиосульфат) и термометр в термостат или стакан с водой комнатной температуры. Спустя 5 мин измерить температуру и прилить в пробирку с тиосульфатом натрия серную кислоту. Включить секундомер в начальный момент смешения растворов и отметить, через сколько секунд на выбранном темном фоне появляется заметная опалесценция раствора. Содержимое пробирки немедленно вылить в раковину и тщательно вымыть пробирку. Со второй парой пробирок выполнить опыт при температуре на 12(10°) выше комнатной температуры. Спустя 5 мин измерить температуру и прилить в пробирку с тиосульфатом натрия серную кислоту и измерить время появления слабой опалесценции. Аналогичный опыт выполнить с третьей парой пробирок,

повысив температуру еще на 12(10<sup>0</sup>). Результаты внести в следующую таблицу.

№ п/п	Объем Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл	Объем H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл	Температура T, К	Время t, с	Скорость реакции $V = 1/t, \text{с}^{-1}$
1	6	6			
2	6	6			
3	6	6			

Представить графически влияние температуры на скорость реакции, отложив температуру на оси абсцисс и на оси ординат – скорость реакции ( $v = 1/t, \text{с}^{-1}$ ). Вычислить, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10<sup>0</sup> (температурный коэффициент  $\gamma$ ).

Определить энергию активации реакции  $E_a$  аналитическим способом используя формулу (34) для интервалов температур  $T_1 - T_2, T_2 - T_3, T_1 - T_3$ .

Определить энергию активации реакции  $E_a$  графически по трем точкам, используя метод наименьших квадратов для прямолинейной зависимости  $\ln(1/t) - T^{-1}$  и формулу (33). Сравнить значения  $E_a$ , полученные графическим и аналитическим способами.

Используя соотношение (1.25), вычислить температурный коэффициент реакции  $\gamma$  и сравнить со значением, найденным непосредственно из зависимости  $v(T)$ .

Требования к отчету. Отчет должен содержать титульный лист, названия дисциплины и лабораторной работы, выполнение работы, две заполненные таблицы, графические зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия (опыт1) и от температуры (опыт2), график экспериментальной зависимости  $\ln(1/t) - T^{-1}$ , результаты аналитического и графического определения энергии активации  $E_a$  (кДж/моль) и температурного коэффициента  $\gamma$  реакции.

## 2. РАСТВОРЫ

### Лабораторная работа №5

#### Приготовление раствора кислоты заданной концентрации

##### Теоретическая часть

#### 1. Способы выражения концентрации раствора

*Концентрация  $i$ - компонента раствора* – это количество растворенного  $i$ - компонента в определенном количестве раствора или растворителя.

Наиболее часто применяемые способы выражения концентрации: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльная концентрация, молярная доля, объемная доля, титр.

*Массовая доля  $w_i$*  (в долях единицы или процентах) – отношение массы  $m_i$  растворенного  $i$ -компонента к общей массе раствора, определяется по формулам

$$w_i = m_i / \sum m_i \text{ или } w_i = 100 m_i / \sum m_i (\%). \quad (2.1)$$

Сумма массовых долей равна 1 или 100%.

*Молярная концентрация  $C_{M,i}$*  – количество вещества  $n_i$  (моль) растворенного  $i$ -компонента в одном литре раствора, определяется по формуле

$$C_{M,i} = n_i / V = m_i / (M_i \cdot V), \text{ моль/л,} \quad (2.2)$$

где  $V$  – объем раствора, л;  $M_i$  – молярная масса  $i$ -компонента, г/моль.

*Молярная концентрация эквивалента (нормальность)  $C_{N,i}$*  – количество вещества  $n_i$  (моль эквивалентов) растворенного  $i$ -компонента в одном литре раствора, определяется по формуле

$$C_{N,i} = n_i / V = m_i / (M_i \cdot f_i \cdot V), \text{ моль экв /л,} \quad (2.3)$$

где  $f_i$  – фактор эквивалентности  $i$ -компонента в химическом процессе.

*Моляльная концентрация (моляльность)  $c_{m,i}$*  – количество вещества  $n_i$  (моль) растворенного  $i$ -компонента в одном килограмме растворителя, определяется по формуле

$$c_{m,i} = n_i / m_A = m_i / (M_i \cdot m_A), \text{ моль/кг} \quad (2.4)$$

где  $m_A$  – масса растворителя А, кг.

*Молярная доля  $x_i$*  (в долях единицы или процентах) – отношение количества вещества  $n_i$  (моль) растворенного  $i$ -компонента к суммарному количеству вещества всех компонентов раствора (моль), определяется по формулам

$$x_i = n_i / \sum n_i \text{ или } x_i = 100 n_i / \sum n_i, \% \quad (2.5)$$

Сумма молярных долей равна 1 или 100%.

Титр  $T_i$  – масса  $m_i$  (г) растворенного  $i$ -компонента в одном мл ( $\text{см}^3$ ) раствора, определяется по формуле

$$T_i = m_i / V, \quad \text{г/мл}, \quad (2.6)$$

где  $V$  – объем раствора, мл.

## 2. Расчет концентрации растворов

В таблице(см. ниже) приведены формулы, используемые для расчета концентрации растворов.

Таблица 2.1

### Формулы для расчета концентрации растворов

Определяемая концентрация	Исходная концентрация			
	$W, \%$	$C_{M,i}$	$C_{N,i}$	$T_i$
Массовая доля $w_i, \%$	$\frac{m_i}{\Sigma m_i} \cdot 100\%$	$\frac{C_{M,i}}{10\rho} \cdot M_i$	$\frac{C_{N,i}}{10\rho} \cdot M_i \cdot f_i$	$\frac{T_i \cdot 100}{\rho}$
Молярная концентрация $C_{M,i}$ моль/л	$\frac{10w_i\rho}{M_i}$	$\frac{m_i}{V \cdot M_i}$	$C_{N,i} \cdot f_i$	$\frac{T_i}{M_i} \cdot 1000$
Молярная концентрация эквивалента $C_{N,i}$ , моль экв/л	$\frac{10w_i\rho}{M_i \cdot f_i}$	$\frac{C_{M,i}}{f_i}$	$\frac{m_i}{V \cdot M_i \cdot f_i}$	$\frac{T_i}{M_i \cdot f_i} \cdot 1000$
Титр $T_i$ , г/мл	$\frac{w_i\rho}{100}$	$\frac{C_{M,i}}{1000} \cdot M_i$	$\frac{C_{N,i}}{1000} \cdot M_i \cdot f_i$	$\frac{m_i}{V}$

При переходе от массовой доли и моляльности к остальным способам выражения концентрации необходимо знать плотность раствора  $\rho = m/V$ , т.е. массу раствора с единичным объемом( г/мл). Плотность раствора определяется опытным путем с помощью ареометра.

**Пример 2.1.** Какой объем воды следует прибавить к 300 мл 25,4%-ного раствора КОН(плотность раствора  $\rho = 1,24$  г/мл) для получения 12% -ного раствора КОН?

*Решение.* Вычислим массу исходного раствора  $m_1 = \rho_1 V_1 = 372,0$  г и массу чистого вещества КОН в исходном растворе по формуле  $m(\text{КОН}) = \rho_1 V_1 w_1 = 94,488$  г, где  $V_1$  – объем исходного раствора (мл),  $w_1$  – массовая доля растворенного вещества. Затем найдем массу разбавленного раствора по массовой доле  $w_2 = 0,12$ :  $94,488 : 0,12 = 787,4$  г и массу

прибавляемой воды  $m(\text{H}_2\text{O}) = 787,4 - 372,0 = 415,4$  г. Объем прибавляемой воды плотностью 1 г/мл составит 415,4 мл.

Наиболее точным и простым методом определения концентрации растворов является *титрование*. Это метод количественного химического анализа, основанный на измерении объема раствора с известной концентрацией, израсходованного на реакцию с раствором вещества неизвестной концентрации, которую нужно измерить.

При определении молярной концентрации эквивалента(нормальности) кислоты(щелочи) проводят кислотно-основное титрование с использованием измерительной бюретки с титрантом, конической колбы с известным объемом титруемого раствора и с 2-3 каплями индикатора(метилового оранжевого или фенолфталеина) для установления *точки эквивалентности*(конца титрования). Зная нормальность щелочи  $N_{щ}$  и объемы растворов сильной одноосновной кислоты  $V_k$  и щелочи  $V_{щ}$ , вступивших в реакцию, по формуле закона эквивалентов для растворов  $N_{щ}V_{щ} = N_kV_k$  находят искомую нормальность кислоты  $N_k$ .

### Экспериментальная часть

*Реактивы, оборудование и посуда:* растворы соляной(хлороводородной) кислоты ( плотность  $\rho$  1,030, 1,060, 1,070 и 1,090 г/мл), индикатор – метиловый оранжевый, бюретки, закрепленные в штативе, пипетки на 15(10)мл, воронки, резиновые груши, конические колбы вместимостью 200 - 300 мл и стаканы для слива избытка раствора из бюретки.

*Цель работы*– а) приготовить методом разбавления 250 мл 0.1н. раствора соляной кислоты,

б) титриметрическим методом установить молярную концентрацию эквивалента(нормальность) приготовленной кислоты.

### Выполнение работы

Плотность исходного и приготовленного растворов можно определить или проверить с помощью *ареометра*. Для этого кислоту налейте в большой цилиндр и опустите ареометр. Отметьте деление шкалы ареометра, совпадающее с нижним мениском жидкости в цилиндре. Это и есть плотность раствора. Пользуясь таблицей в приложении, определите процентную концентрацию исходной соляной кислоты ( $w_{исх}$ , %). Далее *рассчитайте двумя способами*(с точностью до десятых долей мл) объем исходной кислоты( плотность кислоты указывает преподаватель), необходимый для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора HCl.

*I способ.* Так как количество вещества (моль экв) HCl в искомом объеме исходной кислоты и в 250 мл 0,1 н. кислоты одинаково, то из соотношения  $N_{исх}V_{исх} = 0,1 \cdot 250$  находим

$$V_{исх} = \frac{25}{N_{исх}}, \quad \text{где} \quad N_{исх} = \frac{10w_{исх}\rho_{исх}}{M \cdot f_3}. \quad (2.7)$$

Здесь  $M(\text{HCl}) = 36,46$  г/ моль,  $f_3(\text{HCl}) = 1$ . Например, для исходной соляной кислоты с плотностью 1,050 г/ мл и массовой процентной концентрацией 10,52 %  $N_{исх} = 3,0296$  н. и  $V_{исх} = 8,2$  мл.

*II способ.* Найдем массу HCl в 250 мл 0,1 н. раствора HCl :  $m = N \cdot M_3 \cdot V = 0,1 \cdot 36,46 \cdot 0,25 = 0,91$  г. Затем определим, в каком объеме исходной соляной кислоты плотностью  $\rho_{исх}$  и массовой долей  $w_{исх}$  содержится 0,91 г HCl:  $V_{исх} = 0,91 / (\rho_{исх} \cdot w_{исх})$ . Например, для исходной соляной кислоты с плотностью 1,050 г/ мл и массовой долей 0,1052  $V_{исх} = 8,2$  мл. Проверьте правильность расчетов, показав их преподавателю.

**Опыт 1. Приготовление раствора кислоты заданной нормальности.**  
С помощью воронки налейте в измерительный цилиндр  $V_{исх}$  соляной кислоты с плотностью  $\rho_{исх}$  и количественно внесите кислоту в мерную колбу на 250 мл. Для этого ополосните мерный цилиндр 1-2 раза дистиллированной водой и вылейте жидкость в мерную колбу. При перемешивании доведите дистиллированной водой объем раствора в колбе сначала на 1-2 см ниже метки, затем аккуратно каплями до метки. Закройте колбу пробкой и, придерживая пробку пальцем, тщательно перемешайте, переворачивая колбу 4 –5 раз вверх дном так, чтобы воздушный пузырь перемещался через всю колбу. Приготовленный раствор кислоты используйте для опыта 2.

**Опыт 2. Определение(уточнение) концентрации приготовленной кислоты методом титрования**

Перед началом титрования бюретку ополосните раствором приготовленной соляной кислоты. Бюретка представляет собой стеклянную градуированную трубку, снабженную краном или стеклянным капилляром, присоединенным к бюретке с помощью резиновой трубки с зажимом. Используя воронку, заполните бюретку этой кислотой несколько выше нулевого деления. Снимите воронку и избыток раствора кислоты слейте из бюретки так, чтобы в нижнем конце(носике) бюретки не осталось

воздуха, и чтобы нижний край мениска жидкости установился на нулевом делении бюретки.

Для проведения титрования в *пипетку* на 15(10) мл с помощью резиновой груши наберите до метки раствор соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с известной нормальностью  $N_{щ}$  вблизи 0,1 н. Из пипетки раствор соды вылейте в коническую *колбу* для титрования, внесите туда 1-2 капли индикатора метилового оранжевого до появления желтоватой окраски при перемешивании. Из бюретки каплями приливайте кислоту, постоянно перемешивая содержимое колбы кругообразными движениями или с помощью магнитной мешалки. Титрование проводите на белом фоне, подложив под колбу лист белой бумаги. Как только окраска раствора в колбе изменится от светло-желтой до бледно-розовой от прибавления одной капли кислоты, добавление кислоты прекратите и запишите объем кислоты, израсходованной на титрование. *Титрование следует повторить еще два раза.* Каждый раз перед титрованием новой пробы раствора соды подливайте кислоту в бюретку до нулевой отметки(при снятой воронке) . После каждого титрования объем кислоты  $V_k$ , измеренный по бюретке, с точностью до десятых долей миллилитра, записывайте в таблицу. Эти объемы не должны отличаться более чем на 0,1 мл. Если результаты титрования отличаются на большую величину, титрование следует повторить.

Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента(нормальность) приготовленного раствора соляной кислоты  $N_k$ , используя закон эквивалентов: *вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных количествах*, т. е. число моль · эквивалентов кислоты из бюретки, пошедшее на титрование ( $N_k \cdot V_k$ ), равно числу моль · эквивалентов карбоната натрия в колбе для титрования( $N_{щ} \cdot V_{щ}$ ), т.е.

$$N_k \cdot V_k = N_{щ} \cdot V_{щ}, \quad (2.8)$$

где  $V_{щ}$ - объем титруемого щелочного раствора карбоната натрия(объем пипетки). Отсюда находим:  $N_k = N_{щ} \cdot V_{щ} / V_k$ .

Расчет концентрации кислоты проведите с точностью до третьего знака после запятой, вычислите среднее арифметическое значение нормальности кислоты, абсолютную и относительную погрешности в каждом титровании. При оформлении результатов опыта:

1. Запишите плотность ( $\rho_{исх}$ ) и процентную концентрацию ( $w_{исх}$ , %) исходного раствора кислоты.
2. Приведите расчет объема исходной кислоты ( $V_{исх}$ ), необходимой для приготовления заданного раствора.
3. Запишите объем раствора соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для титрования (объем пипетки)

и нормальность раствора соды . Затем заполните таблицу результатов титрования и сделайте вывод.

№ опыта	V(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), мл	V(HCl), мл	Нормальность HCl, N <sub>i</sub>	Среднее значение N(HCl)	ΔN <sub>i</sub>	$\frac{100\Delta N_i}{0,1}, \%$
1						
2						
3						

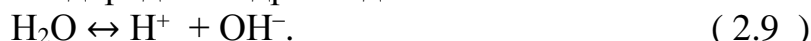
*Требования к отчету.* Отчет должен содержать титульный лист, названия дисциплины и лабораторной работы, выполнение работы, расчет требуемого объема исходной соляной кислоты, результаты титрования, заполненную таблицу и вывод.

*Лабораторная работа № 6*  
**Определение pH растворов кислот и оснований**

Теоретическая часть

**1. Ионизация воды. Водородный показатель**

Чистая вода – очень слабый электролит, ионизируется в незначительной степени , образуя катионы водорода и гидроксид-анионы:



Так как катионы H<sup>+</sup>(протоны) в водной среде существуют в виде катионов гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> , то корректнее уравнение  $2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ . Для упрощения записи будет использоваться равновесие(2.9), которому соответствует константа ионизации воды:

$$K_i = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (2.10)$$

при стандартной температуре 25<sup>0</sup>С. Поскольку степень ионизации воды ничтожно мала(~10<sup>-9</sup>), то равновесная молярная концентрация недиссоциированных молекул воды[H<sub>2</sub>O] равна общей молярной концентрации воды (55,56 моль/л). В сильно разбавленных растворах концентрацию воды можно считать постоянной. Тогда после преобразования получим:  $K_i \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ . Величину [H<sup>+</sup>]· [OH<sup>-</sup>] называют *ионным произведением воды*

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (2.11)$$

Для чистой воды и разбавленных водных растворов произведение концентраций (точнее произведение K<sub>w</sub> активностей ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>), постоянно при данной температуре и равно 10<sup>-14</sup> при 25<sup>0</sup>С. Поскольку ионизация воды – процесс эндотермический, то с ростом температуры



ионизация усиливается, и величина  $K_w$  возрастает (от  $0,11 \cdot 10^{-14}$  при  $0^\circ\text{C}$  до  $59 \cdot 10^{-14}$  при  $100^\circ\text{C}$  [ 8 ]).

Характер водной среды (кислая, щелочная, нейтральная) определяется соотношением концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Однако характеризовать среду отрицательными степенями не вполне удобно, и поэтому обычно используют десятичные логарифмы молярных концентраций (точнее активностей) ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , взятых с обратными знаками. Эти величины обозначают  $\text{pH}$  и  $\text{pOH}$  и называют соответственно

$$\text{водородным показателем } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (2.12)$$

$$\text{и гидроксильным показателем } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (2.13)$$

Логарифмируя выражение (2.11) и меняя знаки на обратные, получаем для водных сред

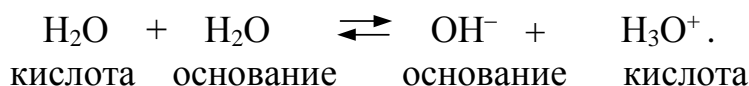
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{при } 25^\circ\text{C}. \quad (2.14)$$

в кислой среде  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ;  $[\text{H}^+] > 10^{-7}\text{M}$ ,  $\text{pH} < 7$ ;

в щелочной среде  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ ;  $[\text{H}^+] < 10^{-7}\text{M}$ ;  $\text{pH} > 7$ .

В водных растворах диапазон концентрационного показателя  $\text{pH}^C$  изменяется от 0 до 14, но это не означает, что не может быть водных растворов с  $\text{pH} < 0$  или  $\text{pH} > 14$ . Шкала прибора  $\text{pH}$ -метра обычно имеет интервал от  $-1$  до 14 единиц  $\text{pH}$  (определяется активность  $a_{\text{H}^+}$  в не очень концентрированных растворах кислот и щелочей). Теоретический диапазон шкалы  $\text{pH}$  зависит от природы растворителя ( в этанольных растворах от 0 до 19,3 [1]).

Согласно *протолитической теории* кислот и оснований (Бренстед и Лоури, 1923), в воде как амфипротном растворителе происходит *автопротолиз*, т.е. реакция, в которой одна молекула воды ведет себя как кислота относительно другой молекулы воды как основания:



Константа автопротолиза (ионное произведение) воды определяется выражением  $K_W = a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K^a \cdot K^b = 1,008 \cdot 10^{-14}$ ,

где  $K^a = 1,82 \cdot 10^{-16}$  – константа кислотности,  $K^b = 54,95$  – константа основности,  $a_{\text{OH}^-}$  и  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  – активности  $\text{OH}^-$ -ионов и ионов гидроксония. Для воды и водных растворов при 25°C имеют место равенства :

$\text{p}K_W = \text{p}K^a + \text{p}K^b = 15,74 - 1,74 = 14,0$ ,  $\text{p}K_W = \text{pH} + \text{pOH} = 14,0$ ,  
где  $\text{p}K = -\lg K$ ,  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ ,  $\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$ .

## 2. Расчет pH растворов сильных кислот и оснований

Сильные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  и др.) и основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.) в водных растворах практически полностью диссоциируют на ионы. Однако в достаточно разбавленных растворах ( $C < 0,01\text{M}$ ) межйонным взаимодействием и различием величин молярной концентрации и активности ионов  $\text{H}^+$  можно пренебречь. Расчет pH и pOH в таких водных растворах проводят по формулам (2.11) – (2.14).

**Пример 2.2.** Вычислить pH в 0,005 М водном растворе  $\text{HCl}$  при 25°C.

*Решение.* Сильная кислота  $\text{HCl}$  полностью диссоциирует на ионы в соответствии с уравнением  $\text{HCl}(p) \rightarrow \text{H}^+(p) + \text{Cl}^-(p)$ . Следовательно, молярную концентрацию ионов  $\text{H}^+$  можно приравнять молярной концентрации кислоты. Тогда  $[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,005$  моль/л,  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(5 \cdot 10^{-3}) = 2,30$ . Расчет по активности ионов  $\text{H}^+$  дает 2,33.

**Пример 2.3.** Вычислить pOH и pH 0,05% водного раствора  $\text{NaOH}$  (плотность  $\rho \approx 1,0$  г/мл) при 25°C, считая диссоциацию  $\text{NaOH}$  полной:



*Решение.* Находим молярную концентрацию раствора  $C_M = 10 \cdot \rho \omega\% / M = 10 \cdot 1,0 \cdot 0,05 / 40 = 0,012\text{M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 0,012\text{M}$ ,  $\text{pOH} = 1,9$ ,  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,1$ .

Для более крепких растворов сильных электролитов следует учитывать электростатическое взаимодействие ионов, гидратацию ионов и другие факторы, учет которых производится введением коэффициента активности  $f$ , на который умножается молярная концентрация иона:

$$a = f \cdot C, \quad (2.15)$$

где  $a$  – активность, или эффективная концентрация иона в растворе. Поэтому корректная величина показателя pH определяется формулой  $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$ . Коэффициенты активности находят в справочниках или оценивают по заряду иона и ионной силе раствора

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2, \quad (2.16)$$

где  $C_i$  и  $Z_i$  – соответственно молярная концентрация и заряд  $i$ -иона в растворе.

### 3. Расчет pH растворов слабых кислот и оснований

Слабые электролиты (большинство неорганических и органических кислот и оснований) в водных растворах лишь частично диссоциированы на ионы. Между ионами и недиссоциированными молекулами устанавливается равновесие, например, в растворе слабой кислоты:  $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ . В соответствии с законом действующих масс для этого равновесия концентрационная константа электролитической диссоциации имеет вид:

$$K_a = [H^+] \cdot [A^-] / [HA] = \text{const}(T), \quad (2.17)$$

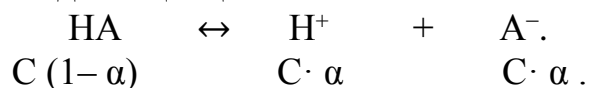
где  $[H^+]$ ,  $[A^-]$ ,  $[HA]$  – равновесные молярные концентрации ионов и недиссоциированных молекул кислоты. Величина  $K_a$  не зависит от концентрации ионов и молекул, но зависит от температуры. Чем меньше величина константы диссоциации, тем слабее кислота и тем меньше ионов  $H^+$  и  $A^-$  образуется в растворе. Силу кислоты или основания в справочниках характеризуют также величиной  $pK = -\lg K$ .

Степень электролитической диссоциации (ионизации)  $\alpha$  слабого электролита – это доля его молекул, подвергшихся диссоциации, от общего числа растворенных молекул электролита. Иногда эту долю выражают в процентах.

Константа и степень диссоциации связаны между собой уравнением

$$K_a = C\alpha^2 / (1 - \alpha), \quad (2.18)$$

которое получается из выражения (2.17) с учетом обратимости процесса электролитической диссоциации



При  $\alpha < 0,05$  имеем  $\alpha \approx \sqrt{K_a / C}$ , или  $K_a \approx C \cdot \alpha^2$ . (2.19)

Аналогичные соотношения получаются для слабого основания МОН.

Таким образом, степень диссоциации (ионизации)  $\alpha$  слабого электролита увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из его общей молярной концентрации  $C$  (закон разбавления В.Оствальда, 1888).

С учетом (2.19) находим для слабой кислоты концентрацию  $[H^+] = C \cdot \alpha$ ,  $[H^+]^2 \approx K_a(НА) \cdot C(НА)$  и  $pH = -\lg(C \cdot \alpha)$ .

При более точных расчетах или при  $\alpha > 0,05$  ( $C < 100K_a$ ) для определения  $\alpha$  и pH следует решать квадратное уравнение (2.18).

Для слабого основания МОН аналогично находим сначала  $[OH^-]$ , гидроксильный показатель  $pOH = -\lg[OH^-]$  и с учетом (2.14)  $pH = 14 - pOH$ .

#### Экспериментальная часть

*Цель работы:* 1. Освоить методику измерения и расчета водородного показателя pH растворов кислот и оснований.

Определение показателя рН растворов производится с помощью приборов для измерения рН (иономеров И-120.1, И-130М, рН-метров). Например, лабораторный рН-метр типа рН-673 представляет собой милливольтметр с блоками преобразователя и системой электродов (см. рис. 2.1 и инструкцию по эксплуатации). При определении активности ионов обычно используют следующую электрохимическую ячейку:



Датчиком активности ионов водорода в растворе служит стеклянный ионоселективный электрод 1. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом вспомогательного хлорсеребряного электрода 2 и на милливольтметре регистрируется их разность. Шкала 3 прибора градуирована в единицах рН. Точность измерения рН зависит от диапазона измерения и составляет  $\pm 0,4$  (диапазон рН от  $-1$  до 14) или  $\pm 0,05$  (остальные диапазоны).

Перед началом работы следует проверить правильность установки переключателя рода работ 4 (указатель должен быть совмещен с отметкой рН), ручка переключателя диапазона измерений в положении ( $-1 \div 14$ ), ручка потенциометра температурной компенсации 6 в положении  $20^{\circ}\text{C}$ .

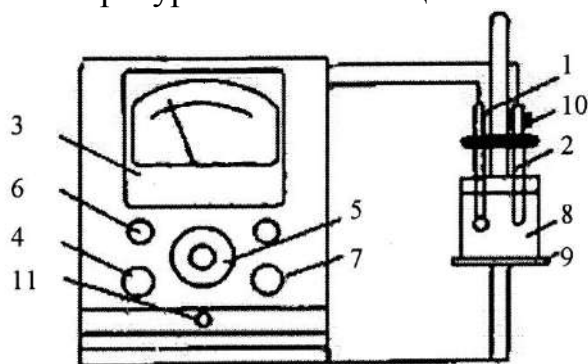


Рис.2.1. рН-метр-милливольтметр рН-673

Измерение рН раствора проводят в такой последовательности:

1. Фиксируя рукой стакан с раствором 8, отводят в сторону столик 9.
2. Поднимают и промывают электроды, погружая их несколько раз в стакан с дистиллированной водой. Остатки дистиллированной воды на электродах осторожно удаляют фильтровальной бумагой.
3. Перед измерением рН исследуемого раствора проводят проверку и корректировку показаний прибора по буферному раствору, рН которого находится в диапазоне измеряемых значений рН. Электроды при измерении рН должны быть погружены в раствор на глубину  $\sim 3$  см. Затем вынимают пробку 10 из заливного отверстия в электроде 2 и включают прибор в сеть – при этом загорается сигнальная лампочка 11. Включают магнитную мешалку. Если по истечении трех минут стрелка не показывает значение рН

буферного раствора, ручкой 6 потенциометра «Буфер» устанавливают стрелку прибора против значения рН, соответствующего рН используемого буферного раствора. Отсчет показаний в диапазоне рН (-1 ÷ 14) проводят по нижней шкале прибора.

4. Не выключая прибор, промывают электроды. Исследуемый раствор наливают в чистый стакан и погружают в него электроды. Отсчет показаний рН производят спустя 3 мин (10 мин при измерении рН сильноокислых и сильнощелочных растворов).

При более точном измерении рН ставят ручку переключателя диапазона 7 на нужный диапазон измерений и проводят корректировку, как описано в п. 3. Отсчет показаний рН производят по одной из верхних шкал, соответствующей диапазону измерений.

*В течение всей работы с рН-метром прибор не следует выключать. Электроды должны быть погружены в раствор или дистиллированную воду. После каждого измерения рН раствора электроды необходимо промывать дистиллированной водой.*

**Опыт 1. Измерение рН и изменение окраски индикаторов в нейтральном, кислом и щелочном растворах.**

В один стакан (50 мл) наливают ~25 мл дистиллированной воды, в другой – 25 мл раствора HCl, в третий – 25 мл раствора NaOH. Концентрацию растворов кислоты и щелочи (0,004 М; 0,003 М) указывает преподаватель. Приближенное определение рН проводят с помощью универсальной индикаторной бумаги. Сравнивая окраску влажной полоски с цветной шкалой, находят приближенное значение рН раствора.

Более точное измерение рН растворов производят на рН-метре. Затем рассчитывают теоретическое значение рН (см. примеры 2.2 и 2.3).

Для определения окраски индикаторов содержимое каждого из стаканов разливают в три пробирки (всего 9 пробирок). В три пробирки, содержащие один и тот же раствор, добавляют по две капли фенолфталеина, метилового оранжевого или лакмуса. Отмечают наблюдаемую окраску. Результаты всех измерений и наблюдений оформляют в виде следующей таблицы:

Раствор	рН(индикаторная бумага)	рН (рН-метр)	рН (расчет)	Окраска индикаторов		
				лакмус	фенолфталеин	Метилоранжевый
H <sub>2</sub> O						
0,002M HCl						
0,002M NaOH						

**Опыт.2. Приготовление раствора соляной кислоты с заданным значением рН.** По указанию преподавателя готовят раствор соляной кислоты с одним из следующих значений рН: 3,2; 2,0; 2,5; 2,1; 2,9.

Работу выполняют в следующем порядке:

1. Вычисляют молярность раствора HCl для указанного значения рН.
2. Вычисляют объем 0,1н. HCl, необходимый для приготовления 100 мл раствора с концентрацией  $C_2$ , используя соотношение  $V_1C_1 = V_2C_2$ , где  $V_1$  и  $C_1$  – объем и нормальность исходного 0,1н. раствора HCl;  $V_2$  и  $C_2$  – объем и нормальность раствора с указанным значением рН (расчет  $V_1$  производится с точностью до 0,1 мл).
3. В чистую мерную колбу на 100 мл приливают рассчитанный объем раствора  $V_1$  из бюретки, заполненной 0,1н. раствором HCl. Затем доливают до метки дистиллированную воду и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор.
4. Стеклоанный стаканчик, в котором будет приводиться измерение рН, моют и ополаскивают исследуемым раствором. Затем переносят приготовленный раствор из мерной колбы в стаканчик, заполняя его примерно на 2/3 объема. Измеряют рН исследуемого раствора. Результаты заносят в таблицу:

Заданное значение рН	$C_2$	$V_1$	Экспериментальное значение рН

**Опыт 3. Анализ влияния изменения концентрации раствора на степень ионизации и рН слабых кислот и оснований.** Сначала нужно рассчитать величины рН и степени ионизации в 2М, 0,2М и 0,02М растворах слабого электролита  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  или  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (по указанию преподавателя), используя закон разбавления *Оствальда* (2.19).

Затем нужно приготовить 0,2 М и 0,02 М растворы указанного электролита из исходного 2 М раствора. Для приготовления 0,2 М раствора пипеткой отбирают 10 мл 2 М раствора электролита и переносят этот объем в мерную колбу на 100 мл. Доливают до метки дистиллированную воду и, закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор (сохраняют для следующего опыта). Из полученного 0,2 М раствора аналогично готовят 0,02 М раствор электролита, для чего пипеткой переносят 10 мл 0,2 М раствора в другую мерную колбу на 100 мл и повторяют процесс разбавления. С помощью рН-метра определяют величины рН в растворах слабого электролита трех указанных концентраций. Результаты вычислений и измерений заносят в следующую таблицу:

$C$ , моль/л	$[\text{H}^+]$ (расч.)	рН (расч.)	$\alpha$ (расч.)	рН (эсп.)	$[\text{H}^+]$ (эсп.)	$\alpha$ (эсп.)

1,0						
0,1						
0,01						

На основании расчетных и опытных данных делают вывод об изменении величин  $\alpha$  и pH при разбавлении раствора слабых электролитов.

### *Лабораторная работа №7*

#### **Осаждение и растворение ионных соединений**

##### Теоретическая часть

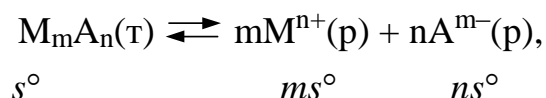
Мерой *растворимости* вещества при данных условиях является концентрация его насыщенного раствора (моль/л, г/л, массовые и объемные проценты). *Коэффициентом растворимости* называют число массовых частей безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 массовых частей растворителя. Если в 100 г воды растворяется более 10 г вещества, такое вещество принято называть *хорошо растворимым*; если растворяется менее 1 г вещества – *малорастворимым* и если менее 0,01 г вещества – *практически нерастворимым*. Однако абсолютно нерастворимые вещества не существуют.

Растворение электролитов (кислот, оснований, солей) в воде и других полярных растворителях сопровождается диссоциацией растворенного вещества с образованием ионов. Ионные кристаллы лучше растворяются в полярных растворителях. Растворение большинства твердых тел сопровождается поглощением энергии ( $\Delta H_s > 0$ ), так как энергия, затраченная на разрушение кристаллической решетки, обычно не полностью компенсируется выделяющейся энергией гидратации. Растворимость таких кристаллов в воде возрастает при нагревании в соответствии с принципом Ле Шателье (нитраты калия, серебра и свинца, хлориды аммония и калия, йодид калия и др.). Однако существуют твердые электролиты, растворимость которых при нагревании уменьшается, так как  $\Delta H_s < 0$ , например  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ , и такие, растворимость которых при нагревании проходит через максимум ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Существенное или сильное влияние на водорастворимость твердых электролитов оказывает химический состав водной среды (посторонние сильные электролиты, общие ионы, pH раствора, гидролиз ионов осадка и их комплексообразование) [11].

#### **1. Константа (произведение) растворимости**

При равенстве скоростей растворения и осаждения между твердой фазой (осадком) и водным раствором установится гетерогенное химическое равновесие



характеризуемое константой равновесия, которую называют произведением растворимости (ПР),

$$K_s = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = \text{const}, \quad (2.20)$$

или концентрационной (реальной) константой растворимости.

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение молярных концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов является постоянной величиной при данной температуре.

Из понятия константы растворимости следуют условия образования и растворения осадков. Осадок может образоваться, когда произведение молярных концентраций его ионов (ИПК) достигает или превосходит величину  $K_s$  :

$$\text{ИПК} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n \geq K_s .$$

Растворение осадка происходит тогда, когда  $\text{ИПК} < K_s$  .

Зная величину  $K_s$  (  $\text{p}K_s = -\lg K_s$  ), или ПР, можно вычислить растворимость малорастворимого электролита  $M_m A_n$  в чистой воде

$$s^{\circ} = m+n \sqrt{\frac{\text{ПР}}{m^m n^n}}, \text{ моль / л} \quad (2.21)$$

или  $Ms^{\circ}$  (г / л), где  $M$  – молярная масса электролита. Равновесные молярности катионов  $M^{n+}$  и анионов  $A^{m-}$  в насыщенном водном растворе будут равны соответственно  $ms^{\circ}$  и  $ns^{\circ}$  (моль / л).

Константа растворимости может быть вычислена по известной растворимости  $s^{\circ}$  (г / л) твердого электролита  $M_m A_n$ . Для этого сначала находят молярную величину растворимости  $s^{\circ}$  (моль / л) =  $s^{\circ}$  (г / л) /  $M$ , а затем вычисляют  $K_s$  по формуле

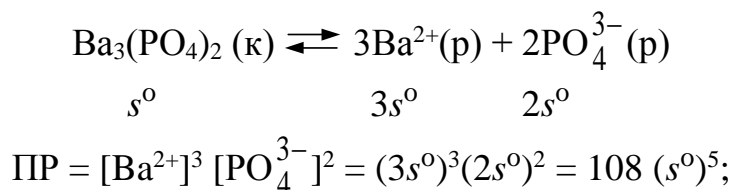
$$K_s = (ms^{\circ})^m \cdot (ns^{\circ})^n. \quad (2.22)$$

Приведем примеры расчета  $s^{\circ}$  и  $K_s$ , или ПР.

**Пример 2.5.** Вычислить растворимость (моль / л, г / л)  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  в чистой воде, если ПР этой соли при  $25^{\circ}\text{C}$  равно  $6 \cdot 10^{-39}$ .



*Решение.* Для гетерогенного химического равновесия в насыщенном водном растворе



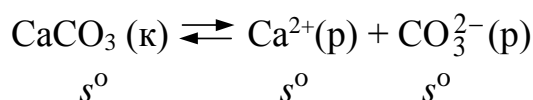
откуда находим растворимость

$$s^0 = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{108}} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ моль / л,}$$

или  $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ г / л.}$

**Пример 2.6.** Вычислить константу растворимости  $K_s$  карбоната кальция, если его растворимость в чистой воде равна  $6,16 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

*Решение.* Для равновесия в водном растворе



имеем  $[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (s^0)^2 = \text{ПР}$ . Находим молярную величину растворимости  $s^0 = 6,16 \cdot 10^{-3} / 100 = 6,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$ , где  $M = 100 \text{ г/моль}$  – молярная масса  $\text{CaCO}_3$ , и вычисляем  $K_s(\text{CaCO}_3) = (6,16 \cdot 10^{-5})^2 = 3,8 \cdot 10^{-9}$ .

Для гетерогенного равновесия растворения-осаждения мало-растворимого твердого электролита  $\text{M}_m\text{A}_n$  (т) в справочниках обычно указывают *термодинамическую константу растворимости*

$$K_s^0 = \text{ПР}^T = a_m^n \cdot a_A^m, \quad (2.23)$$

где  $\text{ПР}^T < 1$  – величина, зависящая от температуры, давления, природы растворяемого вещества и растворителя, при ионной силе раствора

$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2 \rightarrow 0$ ;  $a_m$  и  $a_A$  – равновесные активности ионов  $\text{M}^{n+}$  и  $\text{A}^{m-}$  в насыщенном растворе, определяемые произведением молярной концентрации иона на его коэффициент активности  $f$ , зависящий от величины  $I$  и заряда иона  $Z$ .

Константа растворимости, определяемая выражением (2.20) через равновесные молярности ионов, называется *реальным произведением растворимости*  $\text{ПР}^P$ . В отличие от  $\text{ПР}^T$  величина  $\text{ПР}^P$  учитывает электростатическое взаимодействие ионов и ионную силу раствора.

Термодинамическое и реальное произведения растворимости связаны соотношением

$$\text{ПР}^p = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \frac{\text{ПР}^T}{f_M^m \cdot f_A^n} > \text{ПР}^T. \quad (2.24)$$

## 2. Растворимость осадков в присутствии общих ионов

В чистой воде равновесные концентрации катиона и аниона определяются молярной величиной растворимости соединения  $M_m A_n$  ( $s$ ) и стехиометрией равновесия (1):

$$[M] = ms^0 \quad \text{и} \quad [A] = ns^0.$$

Если в насыщенный раствор введено избыточное количество осадителя, например аниона с концентрацией  $C_A$ , то равновесие сместится в сторону образования осадка и новые равновесные концентрации ионов будут равны

$$[M] = ms \quad \text{и} \quad [A] = ns + C.$$

Подставляя эти значения в выражение константы (2.18)

$$\text{ПР} = (ms)^m \cdot (ns + C_A)^n, \quad (2.25)$$

можно вычислить растворимость осадка  $M_m A_n$  по величинам  $\text{ПР}$  и  $C_A$ .

Если  $C_A \gg ns$ , то выражение (2.23) упрощается:

$$\text{ПР} = (ms)^m \cdot C_A^n \quad (2.26)$$

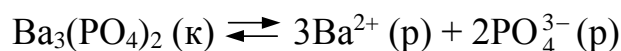
и

$$s = \sqrt[m]{\text{ПР} / (m^m \cdot C_A^n)}. \quad (2.27)$$

Уравнения (2.23) – (2.25) позволяют рассчитать растворимость осадка в присутствии избытка осадителя или вычислить необходимую избыточную концентрацию осадителя, обеспечивающую требуемое значение растворимости осадка. При увеличении избыточной концентрации осадителя без комплексообразования растворимость осадка значительно или сильно уменьшается.

**Пример 2.7.** Как изменится при 25°C молярная растворимость  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  при добавлении 0,01 моль  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  к 1 литру насыщенного водного раствора? Ионную силу раствора не учитывать.

*Решение.* После добавления сильного электролита  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  равновесие



$s$                        $3s$                        $2s + 0,01 \approx 0,01 \text{ M}$

сместится влево с увеличением массы осадка и уменьшением концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе:

$$\text{ПР} = (3s)^3 \cdot 0,01^2 = 2,7 \cdot 10^{-3}s^3 = 6 \cdot 10^{-39},$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{-39}}{0,0027}} = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ M.}$$

Уменьшение растворимости по сравнению с чистой водой (см. пример 2.5) составит

$$s^0 / s = 6,9 \cdot 10^3.$$

Гораздо сильнее растворимость фосфата бария понизится (в  $2,3 \cdot 10^8$  раз) при добавлении 0,01 моль  $\text{BaCl}_2$  к 1 л насыщенного раствора фосфата бария в чистой воде.

Расчет растворимости проводится по формуле

$$s = 0,5 [\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{4[\text{Ba}^{2+}]^3}} = 3,9 \cdot 10^{-17} \text{ M.}$$

При более точных расчетах растворимости следует учитывать ионную силу раствора ( $I \geq 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) и использовать уравнение (2.24) для определения  $\text{ПР}^{\text{P}}$  при отсутствии конкурирующих реакций протонирования и комплексообразования ионов осадка.

В присутствии сильного растворимого электролита, не имеющего общих ионов с осадком, увеличивается ионная сила раствора, уменьшаются (при  $I < 0,1 \text{ M}$ ) коэффициенты активности ионов осадка, реальное  $\text{ПР}^{\text{P}}$  превышает справочную величину  $\text{ПР}^{\text{T}}$  в соответствии с уравнением (2.24) и, как следствие, заметно *увеличивается растворимость осадка по сравнению с чистой водой (солевой эффект)*. При  $\text{ПР}^{\text{T}} > 10^{-6}$  при расчете растворимости осадков следует учитывать солевой эффект.

В присутствии сильного электролита, имеющего общий ион с осадком, незначительный солевой эффект компенсируется более сильным отрицательным влиянием общих ионов на растворимость осадка, в результате чего  $s < s^0$  и с учетом положительного солевого эффекта.

#### Экспериментальная часть

*Целью работы* – получение, исследование и с помощью справочных значений произведения растворимости объяснение свойств малорастворимых и практически нерастворимых веществ.

**Опыт 1. Получение малорастворимых соединений.** Поместить в три пробирки по 3 капли раствора нитрата свинца (II), затем добавить в одну пробирку 3–4 капли раствора KI, в другую столько же раствора  $K_2CrO_4$ , в третью – раствора  $H_2S$ . Отметить окраску образовавшихся осадков.

В отчете описать опыт и составить уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Исходя из значений ПР полученных соединений (см. приложение), вычислить для каждого концентрацию ионов  $Pb^{2+}$ , соответствующую состоянию равновесия с твердой фазой. В выводе сравнить растворимость полученных соединений свинца.

**Опыт 2. Сравнение полноты осаждения ионов различными осадителями.** Получить хлорид свинца (II) взаимодействием растворов нитрата свинца (II) (4 капли) и хлорида натрия (6 капель). Раствор после отстаивания осадка слить в две пробирки. В одну пробирку добавить 2–3 капли раствора хлорида натрия, в другую – столько же раствора йодида калия. Наблюдать образование осадка в одной из пробирок.

Описать опыт. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Сделать вывод о сравнительной величине произведений растворимости  $PbCl_2$  и  $PbI_2$  и проверить свое заключение по справочным данным (см. приложение).

**Опыт 3. Дробное осаждение.** В двух пробирках получить отдельно хлорид и йодид свинца (II). Отметить цвет образовавшихся осадков. В третью пробирку внести 4 капли раствора йодида калия и столько же раствора хлорида натрия. Добавить каплю раствора нитрата свинца (II). С какими ионами ( $I^-$ ,  $Cl^-$  или  $Pb^{2+}$ ) в первую очередь взаимодействуют катионы? Налить избыток нитрата свинца (II). Дать осадку отстояться. Что наблюдается?

В отчете описать опыт и наблюдаемые явления. Написать уравнения протекающих реакций. Объяснить (с учетом соответствующих значений ПР) последовательность образования осадков при добавлении  $Pb(NO_3)_2$  к раствору, содержащему хлорид-ионы и йодид-ионы. Сделать вывод о практическом значении дробного осаждения ионов.

**Опыт 4. Переосаждение малорастворимых веществ. Получение сульфида свинца (II) из сульфата свинца (II).** В пробирку внести 2 капли раствора нитрата свинца (II) и прибавить туда же три капли раствора сульфата натрия. Осадок какого вещества образовался?

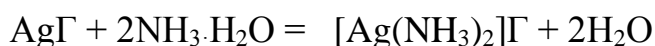
Осадку дать отстояться и кусочком фильтровальной бумаги или пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку добавить 3–4 капли сульфида аммония и перемешать осадок стеклянной палочкой. Как изменилась окраска осадка? Какое вещество образовалось?

Описать опыт и наблюдаемые явления. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций, выражения произведения растворимости и их численные значения (см. приложение) для полученных малорастворимых веществ. В выводе объяснить переход одного осадка в другой.

**Опыт 5. Растворение осадков малорастворимых веществ. 1. Образование растворимых комплексных соединений.** В трех пробирках получить осадки хлорида, бромида и йодида серебра взаимодействием растворов соответствующих солей с нитратом серебра (по 2–3 капли каждого реактива). Отметить окраску осадков.

К осадкам в каждую пробирку добавить по 2–3 капли раствора аммиака. Размешать содержимое пробирок стеклянной палочкой. В каком случае осадок растворяется быстро и полностью? Осадок какого вещества практически не растворяется?

В отчете описать опыт и написать уравнения реакций получения галогенидов серебра. Привести справочные константы нестойкости комплексов, константы ионизации и растворимости соединений, участвующих в реакциях растворения галогенидов серебра в аммиаке:



Объяснить, почему хлорид и бромид серебра растворяются, а йодид серебра практически нерастворим в аммиаке.

**2. Получение сульфидов, растворяющихся в кислотах-неокислителях.** К 3–4 каплям водных растворов  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  прибавить 2–3 капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . Наблюдать образование осадков  $\text{MnS}$  и  $\text{ZnS}$ . Внести в пробирку 5–6 капель 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Что происходит с осадками?

Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций образования и растворения сульфида железа (II). Объяснить причину смещения равновесия второй реакции в сторону растворения осадка.

## Лабораторная работа № 8

### Гидролиз солей

#### Теоретическая часть

*Гидролиз* вообще (от греч. водное разложение) – обменная реакция между водой и различными неорганическими (соли, карбиды, нитриды, фосфиды, галогениды и др.) и органическими веществами (углеводы, жиры, белки, растительное сырье и др.). Обычно гидролиз происходит без изменения степени окисления элементов. Гидролиз имеет большое значение в геохимических процессах (разрушение минералов), жизнедеятельности

живых организмов, в химической промышленности, используется для получения слабых оснований и кислот, кислых и основных солей.

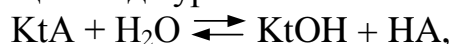
Обратимый гидролиз растворимых ионных солей, (сильных электролитов) может рассматриваться как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой с образованием слабого электролита и смещением равновесия самоионизации воды. Как правило, при гидролизе солей изменяется водородный показатель рН водного раствора. В особо чистой воде  $[H^+] = [OH^-]$  и  $pH = 7$  при  $25^\circ C$ .

Согласно первой теории (Аррениус, 1887), гидролиз солей – это обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды с образованием слабого электролита. В большинстве случаев гидролиз солей протекает обратимо с образованием кислоты (кислой соли) и основания (основной соли). Необратимо и практически полно гидролизуются соли, образованные катионом очень слабого нерастворимого основания и анионом очень слабой кислоты, например:  $Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$ .

Скорость реакций гидролиза солей сильно зависит от их химической природы. Известны очень быстрые реакции (гидролиз солей с однозарядными ионами). Некоторые соли гидролизуются медленно, например  $FeCl_3$ ,  $FeF_3$ . При нагревании скорость и полнота (степень) гидролиза увеличиваются. Гидролиз солей является эндотермической реакцией ( $\Delta H > 0$ ), обратной процессу нейтрализации кислоты основанием.

### 1. Константа гидролиза

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза  $\beta$  и константой гидролиза  $K_r$ . Если реакцию гидролиза соли  $KtA$  ( $Kt$ -катион;  $A$ -анион) представить в общем виде уравнением



то константа равновесия этой реакции:  $K = \frac{[KtOH][HA]}{[KtA][H_2O]}$ .

Так как  $[H_2O]$  в разбавленных растворах можно считать величиной постоянной (~55,5 моль/л) то и произведение  $K \cdot [H_2O]$  также будет постоянным. Эту величину называют константой гидролиза  $K_r$ .

В случае гидролиза по аниону (например,  $KCN$ ) это уравнение имеет вид:

$$K_r = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}.$$

При умножении числителя и знаменателя этого уравнения на концентрацию  $[H^+]$ , находим:

$$K_{\Gamma} = \frac{[OH^-][H^+][HA]}{[H^+][A^-]}. \text{ Учитывая, что } [OH^-][H^+] = K_w (1 \cdot 10^{-14} \text{ при } 25^\circ \text{ C}), \text{ а}$$

$\frac{[HA]}{[H^+][A^-]} = \frac{1}{K_{HA}}$ , получим выражение для *константы гидролиза соли*, образованной сильным основанием и слабой кислотой

$$K_{\Gamma} = K_w / K_{HA}, \quad (2.28)$$

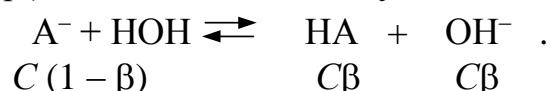
где  $K_{HA}$  – константа ионизации образующейся при гидролизе слабой кислоты. Чем меньше  $K_{HA}$ , тем больше  $K_{\Gamma}$ , т.е. тем значительнее соль подвергается гидролизу.

## 2. Степень гидролиза

По аналогии со степенью диссоциации слабого электролита равновесное состояние реакции гидролиза может быть охарактеризовано *степенью гидролиза соли*

$$\beta = \frac{\text{число молей гидролизованной соли}}{\text{общее число молей растворенной соли}} (\times 100\%).$$

Величина  $\beta$  изменяется от 0 до 1 (100%). При гидролизе соли  $HA$  по аниону  $A^-$  ( $F^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$  и др.) слабой кислоты  $HA$  устанавливается равновесие



Степень гидролиза аниона  $A^-$  равна  $\beta = \frac{[HA]}{C_{MA}}$ , где  $C = C_{MA}$  – общая

молярная концентрация соли  $MA$ ;  $[HA]$  – равновесная молярная концентрация образующейся слабой кислоты. Константа гидролиза соли по аниону  $A^-$  определяется выражением

$$K_{\Gamma} = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} = \frac{C\beta^2}{1 - \beta} \text{ или при } \beta < 0,05 \text{ приближенно } K_{\Gamma} \approx C\beta^2, \quad \beta \approx \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} .$$

С учетом выражения (2.28) имеем  $\beta \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{HA} \cdot C_{MA}}}$ . (2.29).

Из выведенных формул следует, что *при разбавлении и нагревании раствора степень гидролиза соли по аниону возрастает*. Влияние температуры на гидролиз связано с тем, что самоионизация воды является

эндотермическим процессом ( $\Delta H_{298}^{\circ} = 57$  кДж / моль) и константа автопротолиза воды  $K_w$  значительно возрастает при нагревании.

### 3. Расчет pH раствора соли, гидролизующейся по аниону

В водном растворе соли слабой кислоты ионы водорода воды связываются анионом слабой кислоты в молекулы HA и, следовательно, в растворе  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ . Равновесную молярную концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  можно найти по формуле

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{HA}}}(C_{\text{соли}} - [\text{OH}^-])}. \quad \text{Если } C_{\text{соли}} \gg [\text{OH}^-], \text{ что бывает обычно}$$

при  $K_{\text{HA}} \cdot C_{\text{соли}} > 10^{-10}$ , то достаточно точные результаты можно получить, пренебрегая концентрацией гидролизованной части соли и используя для расчета концентрации ионов  $[\text{OH}^-]$  в растворе приближенную формулу

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{HA}}} \cdot C_{\text{соли}}}. \quad (2.30)$$

Отсюда  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$  и  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ .

**Пример 2.8.** Вычислить pH и степень гидролиза соли в 0,1 М растворе  $\text{CH}_3\text{COONa}$  при  $t = 25^\circ\text{C}$ .

*Решение:*  $K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}$ . Так как  $C_{\text{соли}} > 10^{-3}$  М

и  $K_{\text{HA}} \cdot C_{\text{соли}} > 10^{-10}$ , вычисления проводим по формулам:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ М},$$

$\text{pOH} = 5,12$ ,  $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,12 = 8,88$ . Степень гидролиза

$$\beta = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{соли}}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-6}}{10^{-1}} = 7,6 \cdot 10^{-5}, \text{ или } 7,6 \cdot 10^{-5} \cdot 100\% = 0,0076\%.$$

### 4. Расчет pH раствора соли, гидролизующейся по катиону

Вывод уравнения константы гидролиза солей по катиону  $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MOH} + \text{H}^+$  дает выражение

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{MOH}}}, \quad (2.31)$$



где  $K_{\text{МОН}}$  – константа ионизации образующегося при гидролизе слабого основания. Чем меньше  $K_{\text{МОН}}$ , тем больше  $K_{\text{Г}}$ , т.е. тем значительнее соль подвергается гидролизу. Константа гидролиза соли увеличивается при повышении температуры, так как  $K_{\text{w}}$  увеличивается при нагревании.

Степень гидролиза по катиону оценивается по формуле

$$\beta \approx \sqrt{\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{МОН}} \cdot C_{\text{МА}}}} \quad \text{или} \quad \beta \approx \sqrt{\frac{K_{\text{Г}}}{C_{\text{МА}}}}. \quad (2.32)$$

Из приведенных формул видно, что *при повышении температуры или разбавлении раствора степень гидролиза соли по катиону увеличивается.*

В водном растворе соли слабого основания гидроксид-ионы воды связываются катионом слабого основания в молекулу слабого однокислотного основания или гидроксокатион и, следовательно, в растворе  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ . Тогда равновесную молярную концентрацию  $[\text{H}^+]$  можно найти по формуле  $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{МОН}}}(C_{\text{МА}} - [\text{H}^+])}$ . Эта формула используется для расчета рН раствора, содержащего соль слабого основания, когда  $C_{\text{МА}}$  соизмерима с  $[\text{H}^+]$ , т.е. при  $C_{\text{МА}} \cdot K_{\text{МОН}} \ll 1 \cdot 10^{-10}$ .

Так как в большинстве случаев  $C_{\text{МА}} \gg [\text{H}^+]$ , то на практике пользуются приближенной формулой

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{МОН}}} \cdot C_{\text{МА}}}, \quad (2.33)$$

которая при  $C_{\text{МА}} \cdot K_{\text{МОН}} \geq 1 \cdot 10^{-10}$  позволяет получать удовлетворительные результаты расчета.

**Пример 2.9** . Определить рН водного раствора, в 0,5 л которого содержится 1,75 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

*Решение.*  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ . Поскольку раствор этой соли, гидролизующейся по катиону, имеет кислую среду, то концентрацию  $[\text{H}^+]$  можно вычислить по формуле

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{1,75}{53,5 \cdot 0,5}} = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ М},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 6,1 \cdot 10^{-6} = 5,21.$$

## 5. Расчет рН раствора соли, гидролизующейся по катиону и аниону

Для равновесия  $M^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons MOH + HA$  расчет константы гидролиза проводится по уравнению

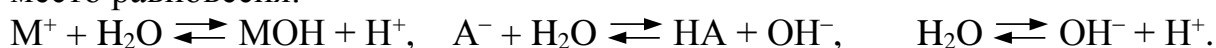
$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{MOH} \cdot K_{HA}}. \quad (2.34)$$

Понятие степени гидролиза  $\beta$  соли слабой кислоты и слабого основания в том виде, как оно использовано ранее, имеет определенный смысл при условии, если  $K_{MOH} \approx K_{HA}$ . Тогда

$$\beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_{MOH} \cdot K_{HA}}}, \quad (2.35)$$

т.е. степень гидролиза по катиону и аниону практически не зависит от концентрации соли.

В водном растворе соли, гидролизующейся по катиону и аниону имеют место равновесия:



Из этих уравнений можно заключить, что  $[H^+] = [OH^-] + [MOH] - [HA]$  или

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{[M^+][OH^-]}{K_{MOH}} - \frac{[H^+][A^-]}{K_{HA}}.$$

Решая последнее уравнение относительно концентрации  $H^+$ -ионов и принимая в первом приближении  $[M^+] \approx [A^-] = C_{MA}$ , получаем:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{HA} (C_{MA} + K_{MOH})}{K_{MOH} (C_{MA} + K_{HA})}}$$

В тех случаях, когда  $K_{HA} \neq K_{MOH}$ , а  $K_{HA} \ll C_{MA} \gg K_{MOH}$ , в этом выражении при суммировании величинами  $K_{HA}$  и  $K_{MOH}$  можно пренебречь и равновесную концентрацию  $[H^+]$  рассчитать по приближенной формуле

$$[H^+] \approx \sqrt{K_w \frac{K_{HA}}{K_{MOH}}} \quad (2.36)$$

Если образующаяся в результате гидролиза слабая кислота имеет меньшую константу ионизации, чем слабое основание, то в растворе происходит накопление некоторого избытка  $OH^-$  ионов по сравнению с концентрацией  $H^+$  ионов и раствор будет иметь  $pH > 7$ . В тех случаях, когда образуется основание, более слабое, чем кислота, раствор, наоборот, будет слабокислым с  $pH < 7$  [13].

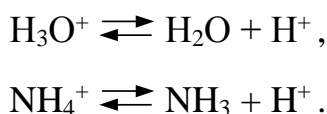
**Пример 2.10** . Рассчитать рН 0,01 М раствора фторида аммония при 25° С с учетом гидролиза.

*Решение.* Так как концентрация соли соизмерима с константой диссоциации слабой кислоты, равновесную концентрацию рассчитываем по общему уравнению:

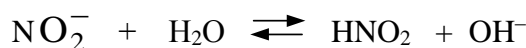
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 6,2 \cdot 10^{-14} \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 10,68 \cdot 10^{-3}}} = 5,76 \cdot 10^{-7} \text{ М, рН} = -\lg 5,76 \cdot 10^{-7} = 6,24.$$

## 6. Гидролиз и сольволиз согласно протолитической теории

Представления о гидролизе солей с образованием оснований и кислот, базирующиеся на теории электролитической диссоциации, имеют ограниченное применение и не объясняют процессы кислотно-основного взаимодействия в смешанных водно-неводных и неводных растворах. *Протолитическая теория кислот и оснований, позволяет с единой позиции рассматривать гидролиз и сольволиз в водных и неводных растворах.* Согласно этой теории, Н-кислота (молекула или ион), отдавая протон  $\text{H}^+$  как протонодонор, переходит в сопряженное с ней основание (протоноакцептор), например:

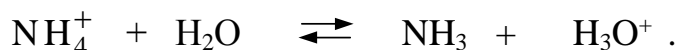


Согласно протолитической теории, *гидролиз солей – это перенос протона от молекулы воды (кислоты) к аниону соли (основанию)*



основание    кислота                      кислота    основание

*или от катиона (кислоты) к молекуле воды (основанию)*



кислота    основание                      основание    кислота

Причиной гидролиза является различие сродства к протону (энергии присоединения протона) этих частиц (7,1 эВ у  $\text{H}_2\text{O}$ ; 9,4 эВ у  $\text{NH}_3$ ).

Гидролиз катиона  $\text{NH}_4^+$  характеризуется константой равновесия

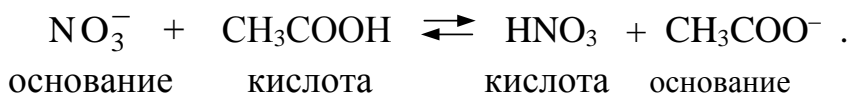
$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^b} = K_{\text{NH}_4^+}^a.$$

Иными словами, константа гидролиза соли  $NH_4Cl$  ( $NH_4NO_3$ ) равна константе кислотности катиона аммония  $K^a(NH_4^+)$ .

Аналогично константа гидролиза  $NO_2^-$ -аниона может быть представлена как константа основности этого аниона:

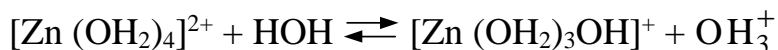
$$K_{\Gamma} = \frac{[HNO_2] \cdot [OH^-]}{[NO_2^-]} = K_{NO_2^-}^b = \frac{K_W}{K_{HNO_2}^a}.$$

Известно, что анионы сильных одноосновных кислот ( $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) в водном растворе не подвергаются гидролизу. Однако в растворе безводной уксусной кислоты протекает интенсивный сольволиз этих анионов, например:



## 7. Влияние природы ионов на комплексообразование и гидролиз

Катионы в водном растворе существуют в виде катионных аквакомплексов, образованных за счет донорно-акцепторного взаимодействия  $M^{n+}:OH_2$ [1,2]. Аквакомплексы в свою очередь гидратированы посредством водородных связей. Чем выше заряд и меньше радиус катиона, тем сильнее его акцепторная способность и поляризация связи О–Н координированной молекулы воды. В результате возможны разрыв этой связи О–Н и превращение водородной связи  $-H...OH_2$  в ковалентную с образованием иона  $OH_3^+$  и гидроксоаквакомплекса  $[M(OH_2)_{m-1}(OH)]^{n-1}$ , например

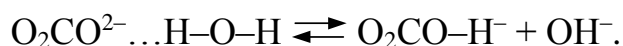


или упрощенно  $Zn^{2+} + HOH \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+$ .

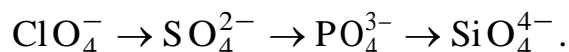
Избыток ионов  $H^+$  создает кислую среду раствора. Этот часто встречающийся случай гидролиза характерен для двух- и трехзарядных катионов, образующих слабые нерастворимые основания. С увеличением плотности заряда катиона возрастает константа кислотной ионизации гексааквакомплекса  $K_1^a$  в ряду  $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Tl^{3+}$  ( $pK_1^a$  соответственно 11,4, 4,95, 3,90, 2,2, 1,1) и усиливается гидролиз катиона.

Гидратация анионов осуществляется посредством водородной связи, способной переходить в ковалентную связь в результате поляризационного

взаимодействия между анионом и молекулой воды. При этом протон может оторваться от молекулы воды и присоединиться к аниону, например:

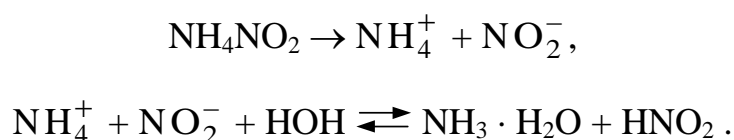


Прочность водородной связи при гидратации и гидролиз возрастают в ряду оксоанионов



Не гидролизуются слабые доноры электронных пар – однозарядные анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) сильных кислот. Обратимое разложение молекул воды с созданием щелочной среды характерно для электронодоноров средней силы – анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ , образующих при гидролизе кислые соли и слабые кислоты.

Если при ионизации соли образуются среднеполяризующие катионы и анионы, то происходит гидролиз по катиону и аниону, например:



Характер среды в этом случае определяется соотношением констант ионизации образующихся слабой кислоты и основания. Так как  $K_{\text{HNO}_2}^a > K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^b$ , то в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  среда кислая ( $\text{pH} < 7$ ).

Гидролиз двух- и многозарядных ионов нередко [2] сопровождается сложными ступенчатыми процессами образования двух- и многоядерных комплексов, связывающими мостиками которых могут быть O, OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и другие частицы.

#### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Изучение влияния различных факторов на гидролиз солей.

**Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей.** В четыре пробирки налить по 2-3 мл: в первую – дистиллированной воды; во вторую – раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в третью – раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , в четвертую – раствора  $\text{KNO}_3$  или  $\text{NaNO}_3$ . В каждую пробирку прибавить 2–3 капли универсального индикатора или опустить по маленькому кусочку красной и синей лакмусовой бумаги. Сравнить окраску индикатора в растворах солей с его окраской в воде, оценить pH растворов или измерить с помощью pH-метра.

Составить ионные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Вычислить степень гидролиза и рН 0,01 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $K^a_{\text{HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$ .

Результаты опыта оформить в виде таблицы:

Номер пробирки	Формула растворенного вещества	Окраска индикатора	Реакция среды	рН	Подвергается ли соль гидролизу

**Опыт 2. Усиление гидролиза соли при разбавлении раствора**

Налить в пробирку 1–2 мл раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{SbCl}_3$  и разбавить в 2–3 раза водой. Наблюдать появление осадка.

Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнение гидролиза, учитывая, что гидролиз идет по второй ступени.

**Опыт 3. Влияние увеличения концентрации ионов водорода на равновесие гидролиза нитрата висмута (III)**

В пробирку с осадком  $\text{BiONO}_3$  ( $\text{SbOCl}$ ), оставшимся от предыдущего опыта, прибавить несколько капель концентрированной азотной (соляной) кислоты. Наблюдать растворение осадка. Дать объяснение.

**Опыт 4. Влияние температуры на гидролиз ацетата натрия**

К 3–4 каплям раствора ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  прибавить 1–2 капли фенолфталеина и нагреть до кипения. Обратит внимание на появление розовой окраски, исчезающей при охлаждении раствора.

Написать ионное и молекулярное уравнение реакции гидролиза. Объяснить наблюдаемые явления, учитывая, что фенолфталеин обесцвечивается при  $\text{pH} \leq 8$ .

**Опыт 5. Совместный гидролиз двух солей**

К 1–2 мл раствора сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  прибавить такой же объем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Наблюдать выделение газа и выделение осадка.

Написать ионное и ионно-молекулярное уравнение совместного гидролиза указанных солей.

### 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

#### Лабораторная работа № 9

#### Окислительно-восстановительные реакции

##### Теоретическая часть

В окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) происходит передача электронов от частиц восстановителя к частицам окислителя. Например, в реакции замещения  $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$  в расплаве или водном растворе имеют место процесс окисления  $\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2}$  и процесс восстановления  $\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}^0$ . При этом *восстановитель ( $\text{Zn}^0$ ) отдает электроны, окисляясь с повышением степени окисления, или с.о. (от 0 до +2), а окислитель ( $\text{Cu}^{+2}$ ) принимает электроны, восстанавливаясь с понижением степени окисления (от +2 до 0)*. В реакции термического разложения  $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2\uparrow$  степень окисления хлора уменьшается от +5 в кристалле  $\text{KClO}_3$  до -1 в кристалле  $\text{KCl}$ , а степень окисления кислорода возрастает от -2 до 0 в молекуле  $\text{O}_2$ . В отличие от действительного заряда ионов *степень окисления – это условный электрический заряд, который имел бы атом в молекуле или фазе, если бы все валентные электроны распределились между атомами элементов в соответствии с их электроотрицательностью*. При этом допускается полная передача электронов атомам более электроотрицательного элемента с образованием ионных соединений. Степень окисления численно отличается также от валентности элемента и эффективного заряда атома в соединениях с преимущественно ковалентными связями.

В соединениях некоторые элементы проявляют всегда постоянную степень окисления, но для большинства элементов она в различных соединениях различна. В каждом конкретном случае степень окисления рассчитывается по формуле соединения, применяя правила:

1. Степень окисления (с.о.) свободных атомов и в большинстве простых веществ равна нулю ( $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_8$ ).
2. Водород в соединениях имеет с.о. +1, кроме гидридов ( $\text{NaNH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ) и некоторых других соединений, в которых с.о. водорода равна -1;
3. Кислород в соединениях имеет с.о. -2, кроме пероксидов ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), надпероксидов ( $\text{KO}_2$ ), озона  $\text{O}_3$ , озонидов ( $\text{KO}_3$ ) и фторидов кислорода ( $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ).
4. Фтор в соединениях имеет с.о. -1.
5. Степень окисления одноатомных ионов равна заряду иона.
6. Максимально возможная с.о. элемента равна номеру группы в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, в которой он расположен, а минимальная - (8 - номер группы).

7. Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в электронейтральных соединениях равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

### **1.Классификация окислительно-восстановительных реакций**

*Реакции межмолекулярного окисления-восстановления* – это реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель принадлежат разным молекулам, ионам или фазам. Эти вещества могут быть как простыми, так и сложными, например:  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

*Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления* – это реакции, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель входят в состав одной и той же молекулы или формульной единицы, например, термическое разложение твердого хлората калия  $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ .

*Реакции дисмутации, или диспропорционирования*(самоокисление – самовосстановление) – это реакции, в которых функцию окислителя и восстановителя выполняют атомы одного и того же элемента, формульной единицы или иона, находящиеся в промежуточной степени окисления, например: термолиз  $4\text{KClO}_3 = 3\text{KCl} + 3\text{KClO}_4$ .

*Реакции конмутации, или конпропорционирования* – реакции внутри – и межмолекулярного окисления–восстановления, в результате которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента, например: термолиз  $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .

### **2.Важнейшие восстановители и окислители**

Из простых веществ самые сильные восстановители – щелочные и щелочно-земельные металлы(s- элементы ), самые сильные окислители– галогены и кислород(p-элементы ). Молекулы и анионы элементов в низшей степени окисления не могут принимать электроны и являются только восстановителями( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ). Часто востребованы также восстановители  $\text{CO}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Соединения элементов в высшей степени окисления не могут отдавать электроны и являются только окислителями( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ). Типичные окислители также  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к})$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_5$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Соединения элементов с промежуточной степенью окисления ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и сульфиты,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и селениты,  $\text{HNO}_2$  и нитриты,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) могут принимать или отдавать электроны, проявляя окислительно-восстановительную двойственность.

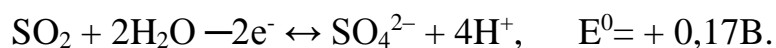
### **3.Влияние среды и других факторов на состав продуктов окислительно-восстановительных реакций**

Химический состав продуктов реакций окисления-восстановления зависит от ряда факторов:



1) среда проведения реакции(кислая, щелочная или нейтральная). Например, фиолетовый перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается в сернокислой среде до бесцветного сульфата марганца  $\text{MnSO}_4$ , в нейтральной водной среде – до бурого диоксида марганца  $\text{MnO}_2$ , в щелочной среде( $\text{NaOH}$ ) –до зеленого манганата натрия  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ .

В щелочной среде восстановительные свойства серы (IV) проявляются сильнее, чем в кислой среде:



2) химическая или электрохимическая активность восстановителя. Например, концентрированная серная кислота восстанавливается неметаллами (В, С, Р, S ), малоактивными металлами( Cu, Ag, Hg, Pd) и бромидом калия  $\text{KBr}$  до диоксида серы  $\text{SO}_2$ , а магнием и йодидом калия  $\text{KI}$  – до сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ .

3) химическая или электрохимическая активность окислителя. Например, окислительная активность свободных галогенов и стандартный электродный потенциал сопряженной пары  $\text{Э}_2/2\text{Э}^-$  в водных растворах монотонно уменьшается в ряду  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$  от +2,87( $\text{F}_2$ ) до +0,54 В( $\text{I}_2$ ).

Соответственно восстановительная активность галогеноводородов увеличивается в ряду  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ .

4)концентрация окислителя. Например, цинк восстанавливает нитрат –ион  $\text{NO}_3^-$  в концентрированной азотной кислоте (60-65 мас.%) в основном до бурого газа  $\text{NO}_2$ , в разбавленной кислоте с массовой долей 40 и 20%– до бесцветного газа  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  соответственно, в очень разбавленной кислоте с массовой долей 6 и 0,5 % – до азота  $\text{N}_2$  и нитрата аммония( $\text{NH}_3$ ) соответственно [14 ]. При этом, как и в реакции с железом [2],азотная кислота образует смесь продуктов.

5)температура среды. Например, цинк восстанавливает концентрированную серную кислоту на холоду до  $\text{SO}_2$ , при умеренном нагревании до элементной серы, а при сильном нагревании – до  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### 4.Направление реакций окисления- восстановления

Термодинамическую возможность и полноту самопроизвольной реакции окисления-восстановления при заданных условиях можно количественно оценить по изменению энергии Гиббса  $\Delta G$  химической системы. Величина  $\Delta G$  определяет в изобарно-изотермических условиях максимальную полезную работу электрического тока в гальваническом

элементе, созданном на основе обратимой окислительно-восстановительной реакции, согласно формуле

$$-\Delta G = nF\Delta E, \quad (3.1)$$

где  $n$  – число электронов, передаваемых восстановителем окислителю в элементарном акте,  $F$  – константа Фарадея (~96485 Кл/ моль экв-ион);  $\Delta E$  – электродвижущая сила элемента, равная наибольшей разности электродных потенциалов окислителя  $E_{Ox}$  и восстановителя  $E_{Red}$ . Чем больше величина  $\Delta E$ , тем полнее может протекать реакция окисления-восстановления, или редокс-реакция. Обычно при  $\Delta E > 0,1$  В редокс – реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении. При контактировании двух редокс- пар  $Ox_1/Red_1$  и  $Ox_2/Red_2$  более сильный окислитель  $Ox_1$  отнимает электроны у более сильного восстановителя  $Red_2$  с образованием более слабого восстановителя  $Red_1$  и окислителя  $Ox_2$ .

## 5. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

### 5.1. Метод электронного баланса

Метод электронного баланса основан на определении общего числа электронов, передаваемых атомом- восстановителем атому-окислителю. При подборе коэффициентов в ОВР пользуются *правилом* электронного баланса: *суммарное число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно суммарному числу электронов, приобретаемых окислителем.*

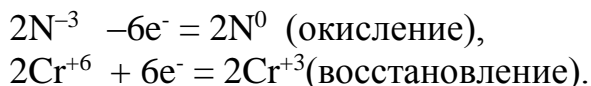
Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции надо знать химические формулы исходных веществ и получающихся продуктов. Участие воды в реакции выясняется при составлении уравнения. Необходимо соблюдать логическую последовательность операций.

**Пример 3.1** . Составить уравнение реакции термического разложения дихромата аммония ( опыт «вулкан»)

1. Составляем схему реакции  $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + H_2O$

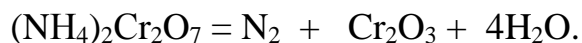
2. Определяем степени окисления элементов, изменяющих ее в реакции (атом-восстановитель аммонийного азота от  $-3$  до  $0$  в молекуле азота  $N_2$ , атом-окислитель хрома от  $+6$  в дихромате до  $+3$  в оксиде хрома).

3. Находим наименьшее общее кратное чисел электронов (6) в процессах окисления и восстановления и дополнительные множители(1):



Отмечаем наличие электронного баланса .

4. Проверяем число атомов водорода в левой и правой частях уравнения и определяем число участвующих в реакции молекул воды:



5. Проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. Так как баланс по кислороду имеется, то уравнение реакции составлено правильно.

**Пример .** Составить уравнение реакции взаимодействия красного фосфора с водным раствором хлората калия.

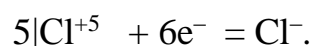
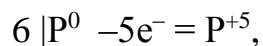
1. Составляем схему реакции.



2. Определяем степени окисления элементов, которые изменили ее в процессе реакции (фосфор от 0 до +5, хлор от +5 до -1).

По изменению с.о. определяем, что  $\text{P}^0$  – восстановитель, а  $\text{Cl}^{+5}$  – окислитель.

3. Находим наименьшее общее кратное чисел электронов (30) в процессах окисления и восстановления и дополнительные множители:



4. Проверяем число атомов каждого элемента (кроме водорода и кислорода) в исходных веществах и продуктах реакции и подводим баланс по этим элементам, расставляя коэффициенты:

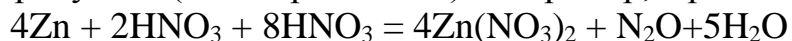


5. Проверяем число атомов водорода в левой и правой частях уравнения и определяем число участвующих в реакции молекул воды:



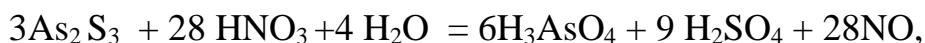
8. Проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения. Если баланс по кислороду имеется, то уравнение реакции составлено корректно. Вероятные продукты реакции выбираются на основании химических свойств и окислительно-восстановительных потенциалов реагентов или устанавливаются экспериментально.

Окислитель или восстановитель иногда дополнительно расходуется на связывание продуктов (солеобразование). Например, в реакции



на окисление 4 атомов восстановителя Zn требуется 2 молекулы окислителя  $\text{HNO}_3$  (20 мас.%). Кроме того, на образование нитрата цинка (четырёх формульных единиц) требуется еще 8 молекул  $\text{HNO}_3$ . Таким образом, общий расход азотной кислоты: 2 молекулы на окисление плюс 8 молекул на связывание (солеобразование), то есть всего 10 молекул  $\text{HNO}_3$ .

Если в реакции число элементов, изменяющих степень окисления, больше двух, например



то определяют общее число электронов, отдаваемых восстановителями ( $2\text{As}^{+3} - 4e^-$ ,  $3\text{S}^{-2} - 24e^-$ , т.е.  $-28e^-$ ), и общее число электронов, присоединяемых окислителями ( $\text{N}^{+5} + 3e^-$ ).

Метод электронного баланса *рекомендуется применять прежде всего* при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в газовой или твердой фазе (термолиз), в безводных жидких средах (в жидком аммиаке, взаимодействие металлов с практически безводными кислотами), при сплавлении твердых веществ или взаимодействии твердого вещества с газообразным. Однако этот метод, несмотря на известную простоту, использует несуществующие частицы ( $\text{N}^{+5}$ ,  $\text{As}^{+5}$ ,  $\text{S}^{+6}$ ,  $\text{Cl}^{+5}$ ) и нередко не позволяет быстро найти коэффициенты, когда окислитель или восстановитель участвуют не только в процессах окисления-восстановления, но и выполняют другие функции (образование солей и побочных веществ), которые метод электронного баланса не учитывает. Для таких процессов предпочтительнее более сложный и химически корректный метод ионно-электронного баланса, учитывающий реальные частицы в водном растворе.

## 5.2. Метод ионно-электронного баланса

Метод ионно-электронного баланса, или метод полуреакций, используют при нахождении коэффициентов в редокс-реакциях, происходящих в водных растворах (кислых, щелочных или практически нейтральных). Метод полуреакций *основан* на том, что любая редокс-реакция представляет собой сочетание двух полуреакций: окисление восстановителя и восстановление окислителя, происходящие при равенстве чисел принимаемых и отдаваемых электронов в этих процессах.

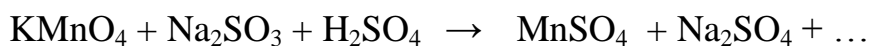
При составлении ионно-электронных схем исключают молекулы или ионы, не изменяющие степень окисления элементов, и записывают реальные частицы, присутствующие в водных растворах: сильные

электролиты в виде ионов, слабые электролиты, неэлектролиты (многие органические вещества) и газообразные вещества записывают в виде молекул, а малорастворимые вещества(осадки) в виде электронейтральных формульных единиц.

Рассмотрим алгоритм составления уравнений редокс-реакций методом ионно-электронного баланса(методом полуреакций) на примерах взаимодействия перманганата калия с сульфитом натрия в кислой и щелочной средах.

**Пример 3.2 .** В кислой среде( разбавленная серная кислота) фиолетовый перманганат калия переходит в бесцветный сульфат марганца.

1. Составляем схему реакции

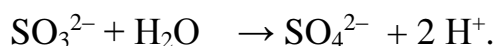
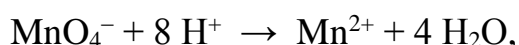


2. Определяем окислитель( $\text{MnO}_4^-$ -ион, в котором Mn имеет высшую с.о.+7) и восстановитель ( $\text{SO}_3^{2-}$ -ион, в котором S имеет промежуточную с.о. +4).

3. Составляем ионные схемы процессов(полуреакций) восстановления

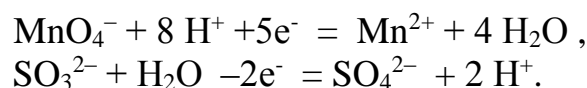
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  и окисления  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  с учетом степени ионизации и растворимости электролитов. Отмечаем отсутствие материального( по атомам элементов) баланса по кислороду.

4. С учетом преобладания в кислой среде(  $\text{pH} < 7$ ) катионов водорода  $\text{H}^+$  ( точнее  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  используем для уравнивания молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ионы  $\text{H}^+$ . *Записываем молекулы воды в ту часть ионной схемы, где кислород отсутствует или его недостаточно для материального баланса по кислороду. Необходимое для уравнивания по элементам число ионов  $\text{H}^+$  записываем в другую часть ионной схемы:*

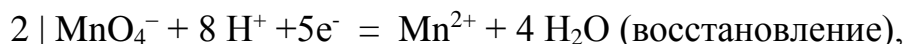


Отмечаем наличие материального баланса(по атомам всех элементов) и отсутствие баланса зарядов(электронейтральности )в ионных схемах.

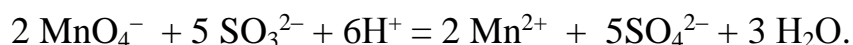
5. Вычисляем алгебраические суммы электрических зарядов( в единицах заряда электрона) исходных веществ(ионов)  $q_1$  и продуктов  $q_2$  и по разностям ( $q_1 - q_2$ ) находим число электронов, принимаемых окислителем  $\text{MnO}_4^-$  ( $7-2=5$ ) и отдаваемых( $-2 -0= -2$ ) восстановителем  $\text{SO}_3^{2-}$ :



6. Находим наименьшее общее кратное чисел электронов(10) в процессах окисления и восстановления и дополнительные множители:



7. Умножив стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов в полуреакциях восстановления и окисления соответственно на 2 и 5, проводим алгебраическое сложение уравнений полуреакций ( $16 \text{H}^+ - 10\text{H}^+ = 6\text{H}^+$ ,  $5\text{H}_2\text{O} - 8\text{H}_2\text{O} = -3\text{H}_2\text{O}$ ) и в итоге получаем сокращенное ионно-молекулярное уравнение рассматриваемой редокс-реакции



Проверяем наличие материального баланса и баланса зарядов в этом стехиометрическом уравнении.

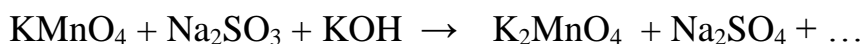
8. Используя найденные стехиометрические коэффициенты, составляем полное молекулярное уравнение редокс-реакции



с добавлением побочного продукта  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Наличие материального баланса по атомам кислорода(35) указывает на корректность уравнения.

**Пример 3.3.** В щелочной среде (KOH или NaOH) фиолетовый  $\text{MnO}_4^-$  – ион переходит в неустойчивый зеленый манганат-ион  $\text{MnO}_4^{2-}$ .

1. Составляем схему реакции

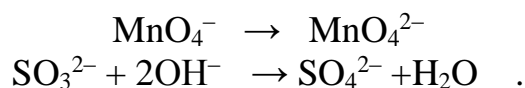


2. Определяем окислитель ( $\text{MnO}_4^-$  –ион, в котором марганец имеет высшую с.о.+7) и восстановитель ( $\text{SO}_3^{2-}$ –ион, в котором сера имеет промежуточную с.о. +4).

3. Составляем ионные схемы процессов(полуреакций) восстановления

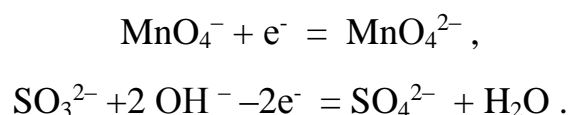
$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$  и окисления  $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  с учетом степени ионизации и растворимости электролитов. Отмечаем отсутствие материального баланса по кислороду в процессе окисления.

4. С учетом преобладания в щелочной среде(  $\text{pH} > 7$ ) гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  используем для уравнивания молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ионы  $\text{OH}^-$ . *Записываем  $\text{OH}^-$ -ионы в ту часть ионной схемы, где кислород отсутствует или его недостаточно для материального баланса по кислороду. Необходимое для уравнивания по элементам число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  записываем в другую часть ионной схемы:*



Отмечаем наличие материального баланса(по атомам всех элементов) и отсутствие баланса зарядов(электронейтральности )в ионных схемах.

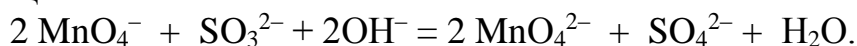
5. Вычисляем алгебраические суммы электрических зарядов исходных ионов  $q_1$  и продуктов  $q_2$  и по разностям ( $q_1 - q_2$ ) находим число электронов, принимаемых окислителем  $\text{MnO}_4^-$  ( $-1+2=+1$ ) и отдаваемых( $-4 +2= -2$ ) восстановителем  $\text{SO}_3^{2-}$ :



6. Находим наименьшее общее кратное чисел электронов(2) в процессах окисления и восстановления и дополнительные множители:

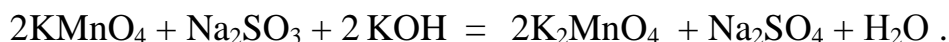


7. Умножив стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов в полуреакциях восстановления и окисления соответственно на 2 и 1, проводим алгебраическое сложение уравнений полуреакций и в итоге получаем сокращенное ионно-молекулярное уравнение рассматриваемой редокс-реакции



Проверяем наличие материального баланса и баланса зарядов в этом стехиометрическом уравнении.

8. Используя найденные стехиометрические коэффициенты, составляем полное молекулярное уравнение редокс-реакции



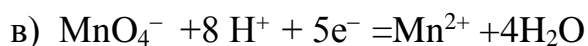
Наличие материального баланса по атомам кислорода(13) указывает на корректность уравнения.

### 6. Эквиваленты окислителя и восстановителя

Химический эквивалент окислителя  $Ox$ ( восстановителя  $Red$ ) – атом, молекула, ион, формульная единица или условная часть их, которая принимает (отдает) один электрон  $e^-$  или соответствует одному передаваемому электрону в окислительно-восстановительных процессах.

Например, в процессах восстановления а)  $\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$ ,

б)  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ ,



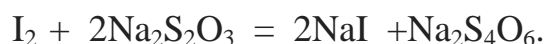
в сильнощелочной(а), слабощелочной(б) и кислой(в) средах эквивалент иона  $\text{MnO}_4^-$  представляет собой соответственно 1, 1/3 и 1/5 условную часть  $\text{MnO}_4^-$ .

*Эквивалентная масса  $m_3$ (на микроуровне) или молярная масса эквивалента  $M_3$  окислителя* равна молекулярной( атомной, формульной )или молярной массе окислителя, деленной на число принимаемых электронов одной частицей или формульной единицей окислителя в процессе восстановления.

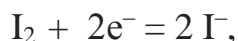
В приведенных выше процессах восстановления иона  $\text{MnO}_4^-$  эквивалентная масса  $m_3(\text{MnO}_4^-)$  равна соответственно 158/1, 158/3 и 158/5.

*Эквивалентная масса  $m_3$ (на микроуровне) или молярная масса эквивалента  $M_3$  восстановителя* равна молекулярной( атомной, формульной )или молярной массе восстановителя, деленной на число отдаваемых электронов одной частицей или формульной единицей восстановителя в процессе окисления.

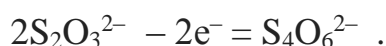
**Пример 3.4.** Определить молярную массу эквивалентов  $M_3$  окислителя и восстановителя в основной реакции иодометрии



*Решение.* Молекула окислителя  $\text{I}_2$  восстанавливается в процессе



а восстановитель (тиосульфат-ион) окисляется в процессе



Молярные массы эквивалентов  $M_3$  равны  $2A/2=126,9$  г/моль экв и  $2M/2 =158,1$ г/моль экв соответственно для элементарного йода  $\text{I}_2$  и тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Экспериментальная часть

*Цель работы*– изучение свойств окислителей и восстановителей.

Окислительные свойства азотной кислоты

**Опыт 1 . Окисление серы концентрированной азотной кислотой.** Поместите в пробирку маленький кусочек серы и обработайте 4–5 каплями концентрированной азотной кислоты при осторожном нагревании. Сравните окраску выделяющегося газа с окраской газа в предыдущих опытах. Какой из оксидов азота преобладает в выделяющемся газе? После



охлаждения содержимого пробирки перенесите 1–2 капли полученного раствора с помощью пипетки в другую пробирку и добавьте 2–3 капли раствора хлорида бария. Напишите уравнения реакций. Какую функцию выполняет сера при взаимодействии с азотной кислотой?

**Опыт 2 . Окисление сульфата железа(II) азотной кислотой.** Налейте в пробирку 3–4 капли раствора  $\text{FeSO}_4$ , добавьте такой же объем 20 %-го раствора серной кислоты и 2–3 капли разбавленного раствора азотной кислоты (1:3). Полученный раствор слегка нагрейте и отметьте цвет выделяющегося газа. Проверьте степень окисления железа до и после опыта. Для этого налейте в одну пробирку 2–3 капли исходного раствора сульфата железа(II), а в другую – такой же объем полученного после опыта раствора. Оба раствора разбавьте 5–8 каплями воды и добавьте к ним по 2–3 капли роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или роданида калия  $\text{KSCN}$ . Роданид-анион  $\text{SCN}^-$  является реактивом для обнаружения катиона  $\text{Fe}^{3+}$ , с которым он образует роданид железа(III) – соединение, окрашенное в ярко-красный цвет. Напишите уравнение реакции  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 = \dots$  и укажите, какую функцию выполняет в ней сульфат железа(II).

#### Окислительные свойства серной кислоты

**Опыт 1. Взаимодействие разбавленной серной кислоты с металлами.** Поместите в одну пробирку кусочек медной стружки, в другую немного порошка цинка и прибавьте в каждую пробирку по 6–8 капель 1М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдается ли различие в поведении меди и цинка в разбавленной серной кислоте? Составьте уравнение реакции и укажите, какой ион выполняет по отношению к цинку функцию окислителя. Объясните различие в поведении металлов исходя из значений стандартных электродных потенциалов сопряженных пар  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  и  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (табл. П2 приложения).

**Опыт 2. Взаимодействие концентрированной серной кислоты с теми же металлами(в вытяжном шкафу).** Поместите в две сухие пробирки те же металлы и в тех же количествах, что и в предыдущем опыте. Испытайте поведение металлов по отношению к 6–8 каплям концентрированной серной кислоты при комнатной температуре. Укрепите пробирку в штативе и осторожно подогрейте ее содержимое, при реакции с медью – до начинающегося кипения, а при взаимодействии с цинком – лишь до слабого нагревания. Обратите внимание на характер выделяющегося газа. При реакции с медью он может быть обнаружен с помощью влажной синей лакмусовой бумажки или фильтровальной бумажки, смоченной разбавленным раствором  $\text{KMnO}_4$ . Газ имеет резкий запах. Как влияют стандартные электродные потенциалы на восстановительную способность металлов по отношению к серной кислоте? В каких случаях возможно образование нескольких продуктов восстановления? Укажите эти продукты

и напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций для каждого варианта.

#### Окислительные свойства перманганата калия

**Опыт 1. Окисление сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде.** Налейте в пробирку 2–3 капли раствора  $\text{KMnO}_4$ , такой же объем 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем прибавляйте по каплям раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  до полного обесцвечивания раствора. Напишите уравнение реакции и укажите, какую функцию выполняют в ней сульфит натрия и серная кислота.

**Опыт 2. Окисление сульфита натрия перманганатом калия в нейтральной среде.** Налейте в пробирку 2–3 капли раствора  $\text{KMnO}_4$  и примерно такой же объем раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Как меняется в этом случае окраска раствора? Какое соединение образовалось в виде осадка? Какая степень окисления марганца устойчива в нейтральной и слабощелочной среде? Напишите уравнение реакции, учитывая, что в ней принимает участие вода.

**Опыт 3 . Окисление сульфита натрия перманганатом калия в щелочной среде.** Налейте в пробирку 3–4 капли концентрированного раствора  $\text{NaOH}$ , такой же объем раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , а затем 2–3 капли раствора  $\text{KMnO}_4$ . Как изменилась окраска раствора? Какой ион придает раствору такую окраску? Напишите уравнение реакции. На основании проведенных опытов сделайте вывод о характере продуктов восстановления аниона  $\text{MnO}_4^-$  в зависимости от рН среды. В какой среде перманганат-анион проявляет более высокую окислительную активность?

#### Восстановители – простые вещества

**Опыт 1 . Восстановительные свойства металлов.** Поместите в одну пробирку 1–2 кусочка цинка, в другую – железа, в третью – меди и прибавьте по 5–6 капель раствора нитрата или ацетата свинца. Через несколько минут становится заметным образование блестящих кристаллов свинца на поверхности кусочков металла. Напишите уравнения реакций. В каком случае и почему обмен электронами между металлом и катионами  $\text{Pb}^{2+}$  не наблюдается?

**Опыт 2. Восстановительные свойства металлов по отношению к катиону  $\text{H}^+$ .** Поместите в три пробирки по 1–2 кусочка цинка, железа и меди, затем прибавьте по 5–7 капель 10%-го раствора соляной кислоты. В каких случаях наблюдается выделение водорода? Напишите уравнения реакций. Сравните восстановительную активность металлов, способных к выделению водорода из растворов кислот и щелочей. В какой среде их восстановительная активность больше?

## Лабораторная работа №10

### Электродные потенциалы и гальванические элементы

#### Теоретическая часть

На поверхности раздела металл-вода(раствор электролита) непрерывно происходит самопроизвольный обмен частицами, сопровождаемый возникновением разности электрических потенциалов. В узлах кристаллической решетки металла расположены ион-атомы, находящиеся в равновесии со свободными электронами  $Me^{n+} \cdot ne^-(к) \leftrightarrow Me^{n+}(р) + ne^-$ .

#### 1. Скачок потенциала на границе раздела металл–раствор

Электрохимическая активность металлов в водных растворах оценивается величиной стандартного изменения энергии Гиббса  $\Delta G^0_{298}$  ( $Me \rightarrow Me^{n+}$ ) в самопроизвольном процессе превращения металлического кристалла в форму гидратированных катионов при  $a(Me^{n+}) = 1$  и  $T = 298K$ . Для электрохимически активных металлов( до водорода в ряду активности) самопроизвольная ионизация термодинамически возможна, так как  $\Delta G (Me \rightarrow Me^{n+}) < 0$ . Катионы металла переходят в воду или раствор соли этого металла, оставляя в металле электроны(процесс окисления):



В результате пластина из активного металла(например, Zn) заряжается отрицательно, а раствор вблизи пластины – положительно. При этом возникает электростатическое притяжение между отрицательно заряженной пластиной активного металла и катионами металла в растворе, которое способствует обратному переходу катионов из раствора в кристаллическую решетку металла( процесс восстановления):



Таким образом, одновременно протекают два процесса: 1) переход катионов из металла в раствор и 2) переход катионов из раствора в металл. Когда скорости обоих процессов окажутся одинаковыми, химическая система будет находиться в состоянии термодинамического равновесия:



Между металлом и раствором происходит непрерывный обмен ионами, что равнозначно наличию равновесного электрического тока(тока обмена). Величина плотности тока обмена  $i_0$  в различных системах равна  $10^{-9} - 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Катионы, перешедшие в раствор, группируются вблизи отрицательно заряженной поверхности активного металла вследствие электростатического притяжения. На границе раздела металл–раствор образуется *двойной электрический слой*( рис.3.1 , а) и возникает разность потенциалов, или равновесный скачок потенциала  $\varphi$ (рис.3. 1,б).

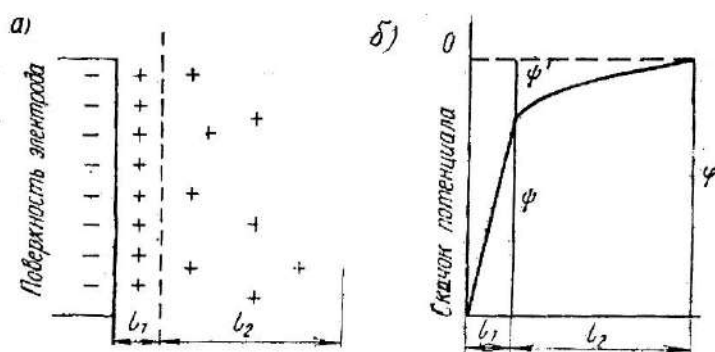


Рис.3.1. Двойной электрический слой(а) и скачок потенциала в нем(б) при отрицательном заряде поверхности электрода(Zn).  $l_1$ ,  $\psi$  – толщина и скачок потенциала в адсорбционном слое;  $l_2$ ,  $\psi'$  – толщина и скачок потенциала в диффузионном слое.

Для электрохимически неактивных металлов(например, Cu) самопроизвольная ионизация в стандартных условиях термодинамически невозможна, так как изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  ( $Me \rightarrow Me^{n+}$ )  $> 0$ . Наоборот, термодинамически возможен и совершается обратный процесс восстановления катионов металла из раствора собственной соли на поверхности металла, пока не наступит состояние термодинамического равновесия  $Me^{n+}(p) + ne^- \leftrightarrow Me(k)$ , в результате чего пластина неактивного металла заряжается положительно. В растворе появляется избыток анионов, и раствор вблизи пластины металла заряжается отрицательно. Образуется двойной электрический слой на границе неактивный металл– раствор(рис.3.2, а), что приводит к возникновению скачка электрического потенциала  $\varphi$ (рис. 3.2,б). Потенциалу приписывают знак заряда, возникающему на поверхности металла в двойном электрическом слое.

Основная часть катионов сосредоточена в растворе у поверхности металла, образуя адсорбционный слой толщиной  $(2-4) \cdot 10^{-8}$  см, в котором происходит почти весь скачок потенциала. Часть гидратированных катионов вследствие теплового движения уходит вглубь раствора, образуя диффузионный (размытый) слой толщиной  $10^{-7} - 10^{-4}$  см. Следует отметить, что при некоторой экспериментально установленной концентрации раствора электролита(нулевой раствор) двойной электрический слой не образуется.

Систему, состоящую из проводника первого рода( металла или графита), контактирующего с проводником второго рода( электролитом), называют электродом. Электроды могут быть металлическими, газовыми и др.

Металлические электроды представляют собой системы металл–раствор электролита и обозначаются  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$ .

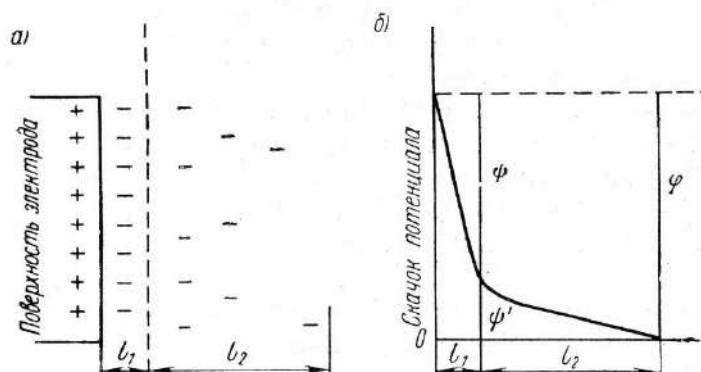


Рис. 3.2. Двойной электрический слой (а) и скачок потенциала в нем (б) при положительном заряде поверхности электрода (Cu).  $l_1, \psi$  – толщина и скачок потенциала в адсорбционном слое;  $l_2, \psi'$  – толщина и скачок потенциала в диффузионном слое.

Абсолютную величину разности потенциалов  $\varphi$  между точками в разных фазах (гальвани-потенциал) измерить невозможно, так как кроме электрической работы при переходе заряженной частицы (иона) из одной фазы (металла) в другую фазу (вода или раствор собственной соли) совершается работа, соответствующая разности химических потенциалов. Измерить можно лишь разность электрических потенциалов между точками в пределах одной фазы (вольта-потенциал). Теоретический расчет скачка  $\varphi$  также невозможен из-за трудностей определения точного строения двойного электрического слоя. Поэтому определяют величину скачка  $\varphi$  по отношению к стандартному водородному электроду  $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{г}) | 1\text{M H}_2\text{SO}_4(\text{р}) ||$ , равновесный потенциал которого  $E(2\text{H}^+ / \text{H}_2)$  при  $a(\text{H}^+) = 1$  ( $\text{pH}=0$ ) и парциальном давлении  $p(\text{H}_2) = 1$  атм условно принимают за нуль.

## 2. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста

Измеренный путем сравнения со стандартным водородным электродом потенциал металлического электрода называют *электродным потенциалом* и обозначают  $E(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$ , а при  $a(\text{Me}^{n+}) = 1$  и температуре 298К – *стандартным электродным потенциалом*  $E^0_{298}(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$ . Величину равновесного потенциала металлического электрода можно теоретически рассчитать по *уравнению Нернста*

$$E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + (RT/nF) \ln a(\text{Me}^{n+}), \quad (3.2)$$

где  $E^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$  – нормальный потенциал электрода при  $a(\text{Me}^{n+}) = 1$  и  $T=273–373\text{K}$ ,  $R$  – газовая константа ( $\sim 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ ),  $T$  – абсолютная

температура(K),  $F$  – константа Фарадея (~96485 Кл/ моль-эquiv · ион),  $n$  – число электронов в уравнении электродного процесса,  $a(\text{Me}^{n+})$  – активность катионов металла в растворе.

Если ввести численные значения констант и перейти к десятичным логарифмам, то уравнение Нернста при  $T=298\text{K}$  примет вид

$$E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E^0_{298}(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + (0,059 / n) \lg C(\text{Me}^{n+}), \quad (3.3)$$

где  $0,059 \text{ В} = 2,3 R \cdot 298 / F$ ,  $C(\text{Me}^{n+})$  – молярная концентрация катиона  $\text{Me}^{n+}$ .

Равновесный потенциал водородного электрода для процесса  $2\text{H}^+(\text{p}) + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г})$  при  $p(\text{H}_2) = 1$  атм и  $T = 298 \text{ К}$  зависит от показателя рН водного раствора согласно уравнению

$$E(2\text{H}^+ / \text{H}_2) = -0,059 \text{ рН}. \quad (3.4)$$

### 3. Гальванические элементы

*Гальванический(электрохимический) элемент* – это устройство, в котором окислительно-восстановительная реакция(редокс-реакция) осуществляется на электродах, а химическая энергия непосредственно превращается в электрическую энергию. *Условие работы такого устройства – разделение в пространстве единого редокс-процесса на процесс окисления на отрицательном электроде и процесс восстановления на положительном электроде.* Для измерения потенциала металлического электрода собирают гальванический элемент из стандартного водородного электрода (слева) и исследуемого электрода(справа):  $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{г}) | \text{H}^+(\text{p}) || \text{Me}^{n+}(\text{p}) | \text{Me}$ . *Электродвижущая сила(эдс)* такого элемента, или разность потенциалов положительного и отрицательного электродов при отсутствии тока в цепи, равна величине потенциала исследуемого электрода. *Знак электродного потенциала определяется направлением тока при замыкании цепи.* Если электроны текут по металлическому проводнику от изучаемого электрода к водородному, то потенциал отрицательнее потенциала стандартного водородного электрода. В гальваническом элементе электроны поступают во внешнюю цепь с отрицательного электрода.

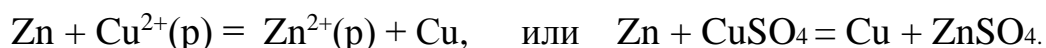
Для примера рассмотрим гальванический элемент Якоби-Даниэля, который состоит из медной пластины, погруженной в раствор  $\text{CuSO}_4$ , и цинковой пластины, погруженной в раствор  $\text{ZnSO}_4$ . Сосуды с растворами соединены П-образной трубкой, заполненной электролитом (насыщенный раствор  $\text{KCl}$  в смеси с агар-агаром). На электродах незамкнутого элемента устанавливаются равновесия:

на цинковом электроде  $Zn \leftrightarrow Zn^{2+}(p) + 2e^-$ ,  
на медном электроде  $Cu \leftrightarrow Cu^{2+}(p) + 2e^-$ .

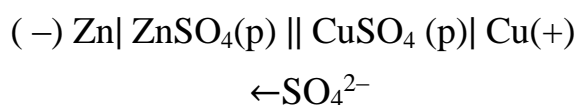
Поскольку стандартный потенциал цинкового электрода ( $-0,763$  В) отрицательнее потенциала медного электрода ( $+0,337$ В), то при замыкании внешней цепи металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди, нарушая равновесия на электродах и вызывая их *поляризацию* (изменение потенциала при наличии тока). На цинковом отрицательном электроде пойдет процесс окисления (растворение цинка):  $Zn \rightarrow Zn^{2+}(p) + 2e^-$ . На медном положительном электроде будет идти процесс восстановления катионов меди из раствора до нейтральных атомов:  $Cu^{2+}(p) + 2e^- \rightarrow Cu$ .

При соединении растворов  $ZnSO_4$  и  $CuSO_4$  электролитическим ключом (солевым мостиком) происходит встречная диффузия катионов  $Zn^{2+}$  и анионов  $SO_4^{2-}$  из одного сосуда в другой.

Итак, в работающем элементе Якоби-Даниэля имеет место токообразующая редокс-реакция



Электрохимическая схема элемента может быть представлена в виде :



Границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода (электролитами) – двумя чертами (для упрощения внешняя цепь не показана).

Стандартная электродвижущая сила (эдс) медно-цинкового элемента равна  $\Delta E^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Zn^{2+}/Zn) = 0,337 - (-0,763) = 1,10$ В. При различных молярных концентрациях ионов цинка и меди эдс элемента рассчитывают по уравнению  $\Delta E = 1,10 + (0,059/2) \lg[C(Cu^{2+})/C(Zn^{2+})]$ , В.

#### 4. Концентрационные гальванические элементы

Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя электроды из одного металла и один и тот же раствор электролита, но разной концентрации (точнее активности) катионов. В этом случае элемент называется концентрационным и работает за счет выравнивания концентрации растворов, при этом положительным является электрод с большей молярной концентрацией катионов металла. Величина эдс

концентрационного гальванического элемента рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{\text{кгэ}} = (0,059 / n) \lg(C_2/C_1), \quad (3.5)$$

где  $n$  – число электронов в уравнении редокс-реакции,  $C_2 > C_1$ .

Рассмотрим, например, процессы на электродах цинкового концентрационного элемента



$$C_1=0,01\text{M} \quad C_2=1\text{M}$$

До замыкания внешней цепи на обоих электродах устанавливаются равновесия, которые можно представить одним уравнением  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{p}) + 2\text{e}^-$ . Потенциал правого электрода равен  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763\text{В}$ . Потенциал левого электрода в соответствии с уравнением Нернста равен  $-0,822\text{В}$ . Следовательно, этот электрод будет отрицательным. При замыкании внешней цепи равновесия на электродах нарушатся. На левом отрицательном электроде пойдет процесс окисления цинка  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{p}) + 2\text{e}^-$ , а на правом положительном электроде будет идти восстановление катионов цинка из раствора с большей концентрацией  $\text{Zn}^{2+}(\text{p}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ . Электродвижущая сила такого элемента  $\Delta E = -0,763 - (-0,822) = 0,059\text{В}$ . Токообразующим процессом является диффузионное выравнивание концентраций ионов  $\text{Zn}^{2+}$  на обоих электродах.

В любом работающем гальваническом элементе потенциалы электродов изменяются, смещаясь во встречном направлении ( $\Delta E \downarrow$ ).

### Экспериментальная часть

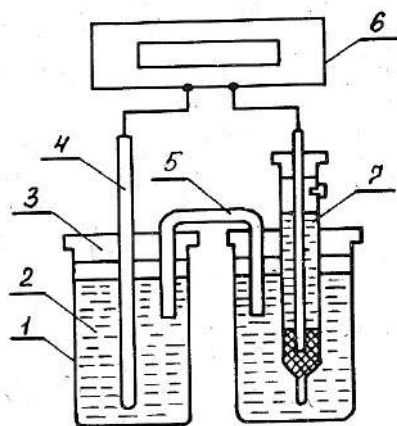
*Цель работы*– измерение и расчет электродных потенциалов и эдс гальванических элементов.

*Оборудование и реактивы*: лабораторная установка для измерения разности электродных потенциалов, цифровой вольтметр с входным сопротивлением  $10^9$  Ом типа Щ1413, цинковые и медные стержни или пластины, медно-сульфатный насыщенный или хлоридсеребряный электрод сравнения, солевые мостики(электролитические ключи), наждачная и фильтровальная бумага, водные растворы 0,1 и 0,01 М  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ .

### Выполнение работы



**Опыт 1. Измерение и расчет электродного потенциала металла** В соответствии со схемой (рис. ) собрать гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения. В сосуд 1 (чистый стеклянный стаканчик) налить на 2/3 его объема раствор 0,01 М  $ZnSO_4(CuSO_4)$ , накрыть сосуд 1 крышкой 3 и соединить сосуды солевым мостиком 5. Металлический стержень 4 (Zn, Cu) тщательно зачистить наждачной бумагой, промыть проточной водой из крана, осушить фильтровальной бумагой и через отверстие в крышке 3 погрузить в сосуд 1 с раствором соответствующей соли. В другом сосуде находится насыщенный раствор  $CuSO_4$ , в котором погружен медно-сульфатный электрод сравнения 7 с постоянным потенциалом +0,316 В (н.в.э.).



**Рис. 3.3. Схема установки для измерения электродного потенциала металлов:**

1 – сосуд, 2 – раствор электролита, 3 – крышка сосуда, 4 – металлический электрод, 5 – солевой мостик, 6 – прибор для измерения напряжения, 7 – медно-сульфатный насыщенный электрод сравнения.

Металлический электрод 4 и электрод сравнения подключить к клеммам вольтметра 6 (диапазон постоянных напряжений 2 В) и через 3-5 мин записать стационарное напряжение  $U$  на зажимах собранного элемента. Затем снять солевой мостик 5, вынуть из раствора и промыть водой металлический электрод, вылить раствор соли 2 обратно в соответствующую колбу.

Измеренный электродный потенциал металла по водородной шкале определяем по формуле

$$E( Me^{n+}/Me) = 0,316 - U . \quad (3.6)$$

Равновесный электродный потенциал металла  $E^p(Zn, Cu)$  рассчитываем по уравнению Нернста ( ) с использованием значений

стандартного потенциала  $E^0$  и молярной концентрации  $C(\text{Me}^{2+})$ . Аналогично измеряем и рассчитываем потенциал металлов в растворах заданных концентраций. Результаты измерения и теоретического расчета потенциалов приводим в таблице:

Концентрация иона металла $C$ , моль/л	Напряжение $U$ , В	Измеренный электродный потенциал $E$ , В	Рассчитанный равновесный потенциал $E^p$ , (В)

**Опыт 2. Гальванический элемент Якоби-Даниэля.** Собрать медно-цинковый элемент согласно схеме на рис.1, заменив электрод сравнения на свободный сосуд. Налить в сосуды(стаканчики) на 2/3 объема водные растворы соответственно 0,01M $\text{ZnSO}_4$  и 0,1 М  $\text{CuSO}_4$ . Цинковый и медный стержни тщательно зачистить наждачной бумагой, промыть проточной водой из крана, осушить фильтровальной бумагой и погрузить через отверстия в крышке 3 в соответствующие растворы собственных солей. Сосуды соединить солевым мостиком 5. Измерить вольтметром стационарное напряжение  $U$ (разность потенциалов на электродах) собранного элемента.

По уравнению Нернста рассчитать равновесные потенциалы  $E^p$  медного и цинкового электродов, а также электродвижущую силу(эдс) элемента  $\Delta E$ . Результаты измерения и расчетов внести в таблицу.

Составить электрохимическую схему работы элемента и уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.

Объяснить, почему измеренное напряжение не равно эдс.

Концентрация иона металла $C$ , моль/л		Напряжение $U$ , В	Рассчитанная э.д.с $\Delta E$ , В	Разность $U - \Delta E$ , В
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$			
0,01	0,1			
0,1	0,01			
0,01	0,01			

**Опыт 3. Концентрационный гальванический элемент.** Для проведения этого опыта используются те же металлические электроды, сосуды и растворы солей(см. опыт 2).

Составить концентрационный элемент, используя медные(цинковые) стержни или пластины и два раствора  $\text{CuSO}_4(\text{ZnSO}_4)$  разной концентрации, и измерить напряжение этого элемента. Составить электрохимическую схему работы элемента и уравнения электродных процессов. Рассчитать по уравнению( 3.5 ) э.д.с этого элемента.

### Лабораторная работа № 11 Электролиз водных растворов

#### Теоретическая часть

При пропускании электрического тока через раствор или расплав электролитов на электродах протекают окислительно-восстановительные процессы, называемые *электролизом*. В растворах или расплавах электролита происходит процесс электролитической диссоциации. Образующиеся ионы под действием сил электростатического притяжения перемещаются к противоположно заряженным электродам, где участвуют в окислительно-восстановительных процессах. В них могут также участвовать катионы водорода (в кислой среде, гидроксид-ионы в щелочной среде)) и молекулы воды.

Для начала электролиза (см.рисунок) необходимо создать на электродах минимально необходимую разность потенциалов – *напряжение разложения*( 0.2– 1.7 В для бескислородных солей и кислот , ~ 2.2 В для водных растворов кислородсодержащих соединений с выделением  $\text{O}_2$  на аноде).

*Процессы, проходящие на катодe* (отрицательно заряженном электроде). Этот электрод имеет избыток электронов, на нем происходят процессы *восстановления*:

а) Восстановление катиона металла(или катиона водорода):



б) Восстановление молекул воды:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Если металл в ряду электрохимической активности стоит *после* олова , в кислой среде *после* водорода), *то возможен только процесс восстановления металла (водорода) (а)*.

Если металл в ряду напряжений стоит *до* алюминия (*Al*), *то возможен только процесс восстановления молекул воды (б)*.

Если металл в ряду электрохимической активности *стоит между* алюминием и оловом, то оба процесса идут одновременно.

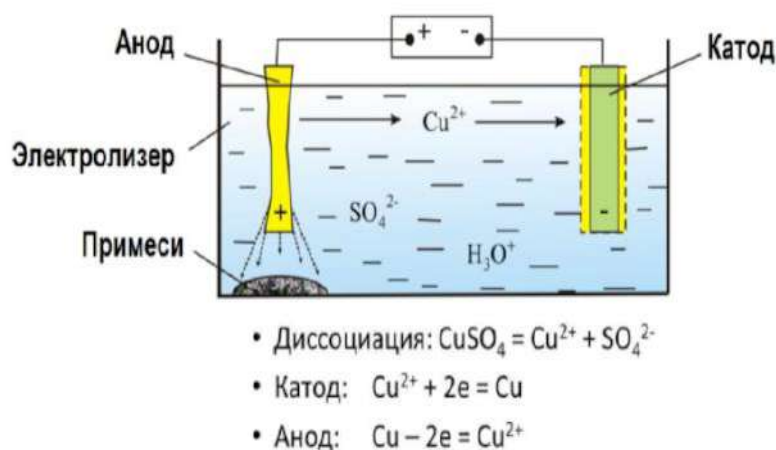


Рис.3.4. Электролиз водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с медными электродами.

Если металл в ряду электрохимической активности *стоит после* олова (в кислой среде после водорода), то возможен только процесс восстановления металла (водорода) (а).

Если металл в ряду напряжений *стоит до* алюминия (Al), то возможен только процесс восстановления молекул воды (б).

Если металл в ряду электрохимической активности *стоит между* алюминием и оловом, то оба процесса идут одновременно.

Если электролизу подвергается раствор смеси солей (и кислот), то *первыми на катоде будут восстанавливаться менее активные ионы* (стоящие правее в ряду электрохимической активности). В общем случае на катоде в первую очередь восстанавливаются катионы или молекулы с более высокой алгебраической величиной потенциала начала выделения, а на аноде первыми окисляются анионы или молекулы с наиболее низким потенциалом.

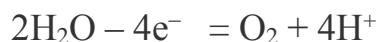
*Процессы, проходящие на аноде* (положительно заряженном электроде). На этом электроде существует недостаток электронов, поэтому происходят процессы окисления, в которых могут участвовать ионы соли, молекулы воды и непосредственно анод.

а). Если *анод растворимый* (металлический, кроме анодов, изготовленных из золота и платины), то идет процесс окисления (растворения) анода:

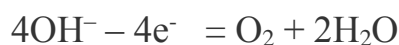


б). Если *анод нерастворимый* (неметаллический, в частности угольный, а также золотой или платиновый), а анион представляет собой остаток *бескислородной кислоты* ( $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Br}^-$ ;  $\text{I}^-$ ;  $\text{S}^{2-}$ ), кроме аниона  $\text{F}^-$ , то идет процесс окисления аниона, например  $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$

в) Если *анод нерастворимый* (неметаллический, в частности угольный, а также золотой или платиновый), а анион имеет *сложный состав* ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.) или  $\text{F}^-$ , то идет процесс окисления молекул воды



или в щелочной среде гидроксид ионов



Анод медный - растворимый. Процесс, происходящий на аноде:



В общем виде процесс электролиза водного раствора  $\text{KNO}_3$  на медном аноде и угольном катоде можно записать в следующем виде:



Количественно электролиз описывается *законами Фарадея*:

1. *Масса (g) выделяющегося на электроде вещества пропорциональна заряду, или количеству электричества, протекающего через раствор:*

$$m = kIt = kQ, \quad (3.7)$$

где *k-электрохимический эквивалент, г/Кл, I- сила тока(A), протекающего через раствор, t- время электролиза (с), Q – прошедший заряд (Q = It, Кл).*

2. Для выделения на электроде 1 моль-эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное *числу Фарадея*:  $F = 96485$  Кл / моль-экв, или 26,8 ампер-часа.

Обобщая оба закона Фарадея, можно записать:

$$m_{\text{теор}} = M_0 I t / F \quad (3.8)$$

Реально выделяющееся при электролизе количество вещества заметно меньше, чем рассчитанное теоретически по вышеприведенной формуле.

Выход по току:  $h = m_{\text{практ}}/m_{\text{теор}}$ .

### Экспериментальная часть

Работа проводится на основе законов Фарадея. Химический моль-эквивалент вещества равен 26,8 электрохимического эквивалента (электрохимический эквивалент — масса вещества, выделяемое зарядом 1 кулон (для меди 0,329 мг/Кл,  $M_0 = 31,78$  г/моль-экв). Практически при электроосаждении некоторых металлов одновременно с основной реакцией проходят побочные процессы, и масса металла, осаждаемого на катоде при прохождении 96485 кулонов электричества, несколько меньше, чем 1 моль-эквивалент.

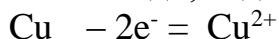
Для опыта подбирают медные одножильные или многожильные провода с поперечным сечением 1,5-2,5 мм<sup>2</sup>, чтобы избежать их нагревания. Электроды - медные пластинки. Катод должен быть с хорошо очищенной и гладкой (отполированной) поверхностью. Плотность тока рассчитывают, измерив амперметром силу тока в амперах и площадь погруженной в электролит поверхности катода.

**Оптимальной плотностью тока** для выделения меди является 0,002 – 0,02А/см<sup>2</sup>. Если, например, площадь поверхности катода будет равна 10 см<sup>2</sup> или 30 см<sup>2</sup>, то сила тока не должна быть более 0,2 А или 0,6 А. При этом в течение 30 мин меди должно выделиться ~ 0,118 г или 0,355 г.

При прохождении постоянного тока от анода к катоду во внешней цепи движутся электроны, в результате чего анод заряжается положительно, а катод - отрицательно. В растворе электролита к катоду движутся катионы  $\text{Cu}^{2+}$ , которые получают недостающие электроны и отлагаются в виде нейтральных атомов на катоде:



С анода переходят в раствор ионы меди, отдавая катоду по два электрона:



**Приборы, реактивы и посуда.** Электролит, дистиллированная вода, колба плоскодонная на 500мл, электролизер(стакан на 250 мл с крышкой для крепления электродов), стеклянные воронки, весы аналитические электронные, медные соединительные провода с изоляцией, две медные пластинки для электродов, аккумулятор 6 вольт с емкостью больше 1 ампер-час (AGM Robiton) или батарейка 3R12, 4.5 вольт (Планета -2, Космос), амперметр, вольтметр, ацетон, фильтровальная бумага, сушильный шкаф, ступка с пестиком.

### Выполнение работы

Подготовить электролит: измельчить кристаллический сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , отвесить 60 г и растворить в 200 мл дистиллированной воды.

- Используя измерительный цилиндр и воронку отмерить 10.9 мл концентрированной серной кислоты ( $\rho=1,84$ ) и влить в раствор сульфата меди, прилить еще 200 мл дистиллированной воды.

-Подготовить катод, промыть дистиллированной водой и высушить ацетоном или в сушильном шкафу.

-Взвесить катод на аналитических весах и записать результаты.  
- Составить цепь для электролиза сульфата меди (источник постоянного тока с регулятором напряжения или реостатом, (милли)амперметр, вольтметр, электролизер.

- Замкнуть электрическую цепь и отрегулировать силу тока в соответствии с площадью катода (погруженной поверхности). Включить секундомер и записать время начала электролиза.

- В процессе электролиза следить за показаниями (милли)амперметра и при необходимости регулировать.

- По окончании опыта сначала вынуть катод и быстро промыть дистиллированной водой, собрать остаточную воду фильтровальной бумагой, затем обработать ацетоном. Высушить катод можно и в сушильном шкафу при 80-90°C.

-После охлаждения взвесить и записать массу катода.

Вычислить массу меди, выделившейся на катоде, продолжительность электролиза(с). Результаты записать в таблицу:

Масса катода, г.		Масса меди, г.	Сила тока, А	Напряжение В.	Время электролиза, с		
до опыта	после опыта				Начало опыта	Окончание опыта	Продолжительность, мин.

## *Лабораторная работа № 12*

### **Ингибирование коррозии металлов**

#### Теоретическая часть

Одним из основных факторов, снижающих надежность и долговечность машин и оборудования, является коррозия металлов – самопроизвольное разрушение их вследствие взаимодействия с окружающей средой. Коррозии подвержено технологическое оборудование предприятий топливно-энергетического комплекса, химической и нефтехимической, лесной, целлюлозно-бумажной,

гидролизной и лесохимической промышленности. Безвозвратные прямые потери от коррозии в мировом масштабе составляют 10-15% производимой стали[16].

Движущей силой коррозии металлов является уменьшение энергии Гиббса системы ( $\Delta G_T < 0$ ) при переходе металлов в окисленное состояние ( оксиды, гидроксиды, соли). Скорость реального коррозионного процесса определяется отношением движущей силы к торможению процесса, обусловленному медленностью доставки агрессивных компонентов среды, отвода продуктов реакции или взаимодействия металла с компонентами коррозионной среды.

## 1. Классификация коррозионных процессов

*По механизму протекания* коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию. Согласно современным представлениям [4], механизм коррозии определяется прежде всего типом коррозионной среды.

*Химическая коррозия* – окисление металла с *непосредственной передачей электронов от атома металла  $M$  к частице окислителя  $Ox$*  в одном элементарном акте реакции  $M + Ox = M^{n+} + Red$  без возникновения электрического тока в системе (коррозия в сухих агрессивных газах в жидких неэлектролитах таких, как нефть, масла, бензин и другие неполярные растворители). В результате химической коррозии на поверхности металла образуется пленка соответствующего соединения (  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $FeCl_2$ ,  $AgI$  и т.п.) Различают визуально невидимые пленки (<4 нм), цвета побежалости (40 – 500 нм) и видимые пленки (>50 нм ).

*Электрохимическая коррозия* наблюдается чаще и представляет собой разрушение металла в среде электролита, протекающее с *пространственным разделением общего процесса на анодное окисление металла и катодное восстановление окислительного компонента среды( деполяризатора)*. По этому механизму атом  $M$  и частица  $Ox$  непосредственно не контактируют, и передача электронов от  $M$  к  $Ox$  происходит через зону проводимости металла с возможным возникновением локальных коррозионных гальванических элементов.

Резкой границы между электрохимической и химической коррозией не существует. В ряде случаев в водных и органических средах реализуются переходные варианты ( электрохимическо –химический и каталитический механизмы). При этом возможность химической коррозии допускается лишь для неполярных растворителей и растворов . В то же время в водных электролитах для ряда металлов



при электродных потенциалах  $E$  отрицательнее или вблизи потенциала коррозии  $E_{кор}$  скорость анодного растворения металла (плотность анодного тока  $i_a$ ) не зависит от потенциала  $E$  в некоторой области, где возможен химический механизм коррозии в электролитах [ 16 ].

*Биохимическая коррозия* – это процесс, связанный с воздействием на материал микроорганизмов, выделяющих вещества, которые ускоряют процесс коррозии. При этом металл(железо, сталь) может разрушаться из-за того, что он служит для этих микроорганизмов(железобактерий) питательной средой, или из-за воздействия на металл продуктов жизнедеятельности этих микроорганизмов. В чистом виде такой процесс коррозии встречается редко.

В зависимости от условий протекания коррозионного процесса различают следующие основные виды коррозии: газовая, атмосферная, морская, подземная, в расплавах, контактная щелевая, под действием блуждающих токов, под механическим напряжением, при трении и биологическая коррозия ( при воздействии микроорганизмов или продуктов их метаболизма).

По характеру коррозионных разрушений различают следующие виды коррозии : сплошная коррозия, местная, или локальная коррозия (пятна, язвы); точечная, или питтинговая; сквозная, нитевидная, подповерхностная, межкристаллитная, ножевая, коррозионное растрескивание и коррозионная усталость при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений растяжения с образованием межкристаллитных трещин( в автоклавах, гидролизерах, варочных котлах и др.) [ 16 ].

## **2.Способы количественной оценки коррозии металлов**

В случае равномерной и сплошной коррозии средняя скорость коррозии ( массовый показатель  $K_m$  ) может быть оценена потерей или приростом массы ( $\Delta m$ ) с единицы площади поверхности ( $S$ ) в единицу времени ( $\tau$ ) по формуле  $K_m = \Delta m/S \cdot \tau$  по ГОСТ 9.908 –85. Для сравнения коррозии металлов с различной плотностью ( $d$ ) удобно пользоваться средним глубинным показателем коррозии

$$K_n = 8,76 K_m/d,$$

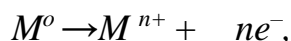
где  $K_m$  выражена в  $г/м^2 \cdot ч$ ,  $K_n$  – в  $мм/год$ , а  $d$  –  $г/см^3$ . Для приближенной оценки коррозионной стойкости металлов можно использовать десятибалльную шкалу по ГОСТ 13819–68. При питтинговой(точечной) коррозии необходимо определить максимальный глубинный показатель. При межкристаллитной коррозии и коррозионном растрескивании скорость коррозии оценивается механическим показателем, например, по

относительной потере прочности ( $K_{\sigma}$ ). Скорость электрохимической коррозии металлов определяется величиной плотности коррозионного тока ( $i$ , А/м<sup>2</sup> или А/см<sup>2</sup>).

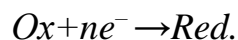
### 3. Электрохимическая коррозия металлов

Электрохимическая коррозия характерна для электропроводящих сред. Это наиболее распространенный вид коррозии, так как большинство металлических изделий разрушается, находясь во влажной атмосфере или в контакте с растворами или расплавами электролитов. Сущность электрохимической коррозии состоит в анодном окислении металлов. Короткозамкнутые микрогальванические элементы возникают при этом вследствие неоднородности поверхности металла, наличия примесей и напряжений в металле, неоднородности сплава по составу и структуре, наличия пленки на его поверхности и прочих факторов. При этом участки поверхности металла с более отрицательным электродным потенциалом являются анодными участками, а с более положительным – катодными.

На анодных участках происходит процесс окисления металла



а на катодных – процесс восстановления окислителя

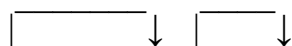


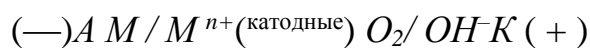
Электроны по металлу перемещаются от анодных участков к катодным, электрическая цепь коррозионного микрогальванического элемента замыкается ионами, движущимися в растворе электролита (анионы перемещаются в растворе в направлении от катода к аноду). Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы кислорода и ионы водорода (гидроксония), имеющиеся в электролите.

Коррозия с участием кислорода в катодном процессе называется коррозией с кислородной деполяризацией, или с поглощением кислорода. С кислородной деполяризацией корродируют металлы и сплавы во влажной атмосфере, в воде, водных растворах солей, почве. Процесс на катодных участках микроэлементов в этом случае можно представить следующими уравнениями:

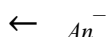


Схему работы микрогальванических элементов в данном случае можно записать следующим образом:





участки



Если электроны с катодных микроучастков снимаются ионами водорода, то процесс называется коррозией с выделением водорода или коррозией с водородной деполяризацией ( $pH < 3$ )  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Схема работы микроэлементов:



Электрохимическая коррозия термодинамически возможна при условии, что потенциал окислителя ( $E_{O_2/OH^-}$  или  $E_{H^+/H_2}$ ) положительнее потенциала восстановителя, то есть окисляющегося металла ( $E_{M^{n+}/M}$ ).

На рис. 1 представлены зависимости равновесных потенциалов водородного и кислородного электродов от  $pH$  среды, рассчитанные по уравнению Нернста при давлениях газов, соответствующих их содержанию в воздухе [15]. Диаграмма на рис.2 позволяет определить условия, при которых возможна электрохимическая коррозия металлов. Если потенциал металла в исследуемом электролите положительнее потенциала кислородного электрода ( область I), то электрохимическая коррозия металла с кислородной и водородной поляризацией невозможна (золото, платина ).

Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода, но отрицательнее потенциала кислородного электрода ( область II ), то возможна коррозия с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода ( медь, серебро, палладий, иридий).

Если потенциал металла в исследуемом электролите отрицательнее потенциала водородного электрода ( область III ), то возможна коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода ( активные металлы). Из рис. 2 следует, что коррозия магния и алюминия возможна при любых  $pH$  коррозионной среды как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода.

Большинство металлов корродирует с поглощением кислорода на катодных участках, определяющим часто скорость коррозии в слабокислых, нейтральных и щелочных средах. Катодное выделение водорода в

сильнокислых средах может лимитировать скорость коррозии активных металлов при водородной деполяризации.

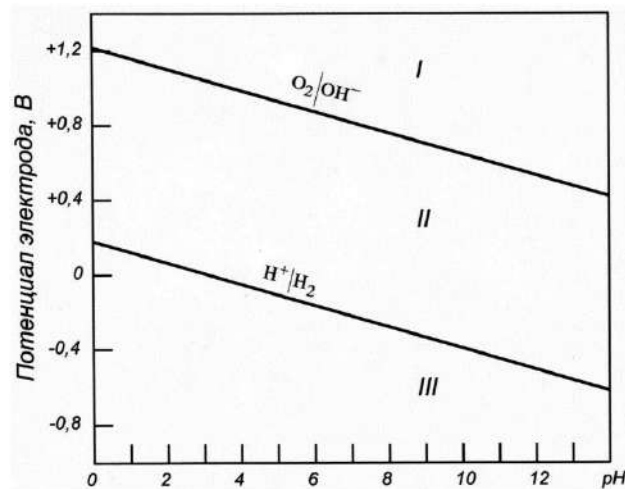


Рис.3.5. Равновесные потенциалы кислородного и водородного электродов при различных значениях  $pH$  электролита и давлениях газов, соответствующих их содержанию в воздухе ( $P_{O_2} = 21,3 \text{ кПа}$ ,  $P_{H_2} = 0,05 \text{ Па}$ ,  $T = 297 \text{ К}$ ). Расчет по уравнениям  $E_{O_2/OH^-} = 1,217 - 0,059pH$ ;  $E_{H^+/H_2} = 0,186 - 0,059pH$ .

#### 4. Методы защиты металлов от коррозии

Возможные методы противокоррозионной защиты разделяются на три группы: 1) изменение свойств коррозионной среды; 2) изменение свойств корродирующего металла или сплава; 3) отделение металла от коррозионной среды (защитные покрытия). Для первой группы методов характерно стремление уменьшить концентрацию деполяризаторов в среде ( $O_2$ ,  $H^+$ ,  $SO_3$ ,  $NO_2$  и др. окислителей), удалить из нее стимуляторы (активаторы) коррозии ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  и др.) или ввести в среду добавки (до 1%) веществ, замедляющих коррозию (ингибиторов). Применение ингибиторов — эффективный, универсальный и экономически целесообразный способ противокоррозионной защиты металлов в различных агрессивных средах. Эффективность защитного действия ингибиторов оценивают ингибиторным эффектом ( $\gamma$ ) или степенью защиты ( $Z$ ). Ингибиторный эффект показывает, во сколько раз ингибитор уменьшает скорость коррозии и вычисляется по формуле

$$\gamma = \frac{K_0}{K} \quad (3.9)$$

где  $K$ ,  $K_0$  — скорость коррозии соответственно в присутствии ингибитора и без него.

Степень защиты, или защитное действие вычисляется по формуле

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100\%. \quad (3.10)$$

Механизм действия ингибиторов заключается в физической или химической адсорбции их на поверхности металла и последующем торможении катодных и анодных процессов. Характер адсорбции ингибиторов определяется природой активных функциональных групп ингибитора и зарядом поверхности металла. Анодные ингибиторы тормозят растворение металла путем образования на анодных участках защитных пленок ( фосфаты, силикаты) или путем перевода металла в пассивное состояние ( хроматы, молибдаты, нитраты, нитриты). *Анодные ингибиторы являются «опасными»*, так как при недостаточной концентрации могут вызвать питтинговую коррозию. *Катодные ингибиторы* понижают скорость коррозии за счет повышения перенапряжения катодного процесса ( выделения водорода, поглощения кислорода) или образования адсорбционных и фазовых пленок.

Значительное повышение коррозионной стойкости достигается при легировании металла или сплава специальными добавками, вызывающими торможение катодного или анодного процессов. В качестве катодных легирующих добавок ( до 1% ) используются медь, никель, вольфрам, палладий, платина и др. Торможение анодных процессов связано с уменьшением площади анодных участков или с пассивированием сплава ( при легировании сталей хромом, титаном, молибденом или кремнием).

### Экспериментальная часть

#### **Опыт 1. Определение скорости кислотной коррозии металла**

По заданию преподавателя собрать гальванический коррозионный элемент ( рис. 3.6).

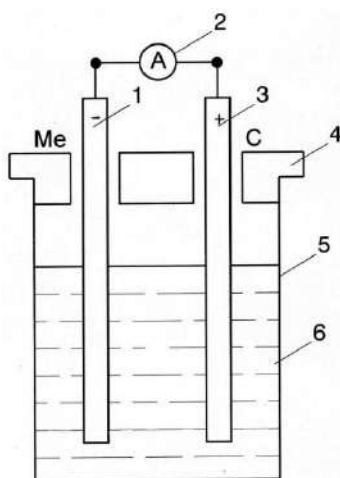


Рис.3.6.. Схема гальванического коррозионного элемента: 1 – железный или стальной электрод; 2 – прибор для измерения коррозионного тока; 3 – угольный электрод; 4 – крышка сосуда; 5 – сосуд; 6 – раствор электролита.

Предварительно в сосуд 5 налить на 2/3 его объема электролит 6 (0,3–1.0М раствор  $H_2SO_4$ ) и накрыть сосуд крышкой 4. Металлический (железо, сталь 20К, сталь 10Х18Н10Т и др.) электрод 1 тщательно зачистить наждачной бумагой и промыть проточной водой под краном. Затем металлический (1) и угольный (3) электроды через отверстия в крышке 4 осторожно погрузить в сосуд 5 с раствором электролита. и присоединить электроды к прибору, измеряющему постоянный электрический ток (цифровой или стрелочный микро-миллиамперметр).

Установка готова для измерения коррозионного тока металла. При использовании железного электрода по окончании измерения коррозионного тока в раствор электролита добавить 2 – 3 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Наблюдать синее окрашивание раствора.

Наблюдения объяснить и использовать при написании уравнения анодного процесса.

Площадь поверхности контакта металлического цилиндрического электрода с раствором электролита рассчитать по формуле

$$S = 2\pi Rh + \pi R^2, \quad (3.11)$$

где  $R$  – радиус металлического электрода, см;  $h$  – глубина погружения электрода, см.

Исследуемый металлический электрод 1 следует подключить к клемме, обозначенной звездочкой (\*), измерительного прибора 2.

Величину коррозионного тока записывать через 5 мин в течение 20 мин. Плотность коррозионного тока вычисляется по формуле

$$i = \frac{I}{S}, \frac{A}{cm^2}, \quad (3.12)$$

где  $I$  – величина коррозионного тока, А;  $S$  – поверхность контакта металлического электрода с раствором электролита,  $cm^2$ .

Скорость электрохимической коррозии металла вычисляется по формуле

$$K = \frac{i \cdot M_э}{F}, \frac{г}{cm^2 \cdot ч}, \quad (3.13)$$

где  $i$  – плотность коррозионного тока,  $A/cm^2$ ;  $M_э$  – эквивалентная масса корродирующего металла, г;  $F$  – число Фарадея, равное 26,8 А·ч.

При оформлении отчета по данному опыту необходимо:

- 1) По формулам (3.8) и (3.9) рассчитать соответственно плотность коррозионного тока  $i$  и скорость электрохимической коррозии  $K$  для каждого измерения;
- 2) Результаты измерений и расчетов свести в таблицу;
- 3) Построить график зависимости плотности коррозионного тока от времени,  $i - \tau$ ;
- 4) Написать уравнения анодного и катодного процессов, протекающих при работе данного коррозионного элемента с учетом pH раствора электролита, указать знак заряда электродов.

Время $\tau$ , мин	Коррозионный ток $I$ , А	Плотность коррозионного тока $i$ , А/см <sup>2</sup>	Скорость коррозии $K$ , г/(см <sup>2</sup> ·ч)
5			
10			
15			
20			

### **Опыт 2. Влияние ингибитора на скорость кислотной коррозии металла**

Для проведения этих опытов используются те же электроды и раствор электролита, что и в опыте 1.

В раствор электролита добавить при перемешивании ингибитор (0,5–5 г/л) по указанию преподавателя. В качестве ингибиторов кислотной коррозии нержавеющей стали можно испытать пирокатехин  $C_6H_4(OH)_2$ , молибдат аммония  $(NH_4)_2MoO_4$ , уротропин + иодид калия, тиомочевину  $SC(NH_2)_2$  + иодид калия, дихромат + фосфат калия и др., для углеродистой котельной стали 20К – метасиликат натрия. Затем провести измерения коррозионного тока аналогично опыту 1.

Результаты измерений и расчетов свести в таблицы. Полученные результаты сравнить с результатами опыта 1. Ингибиторный эффект вычислить по формуле (3.9), а степень защиты – по формуле (3.10).

### **Опыт 3. Определение скорости водно-солевой коррозии железа(стали)**

По заданию преподавателя собрать гальванический коррозионный элемент (см. рис. 3.6).

Предварительно в сосуд 5 налить на 2/3 его объема раствор электролита 6 (0,5 М NaCl) и накрыть сосуд крышкой 4. Железный или стальной (Ст 3, Ст 20К и др.) электрод 1 (пластину) тщательно зачистить наждачной бумагой и промыть проточной водой под краном. Затем стальной (1) и

угольный (3) электроды через отверстия в крышке 4 осторожно погрузить в сосуд 5 с водно-солевым раствором и присоединить электроды к прибору, измеряющему постоянный электрический ток.

Затем произвести измерения коррозионного тока в течение 20 мин через каждые 5 мин, вычислить плотность тока и скорость водно-солевой коррозии углеродистой стали аналогично опыту 1 в работе 3.

**Опыт 4. Влияние ингибитора на скорость водно-солевой коррозии железа(стали).** Для проведения опыта используются те же электроды и раствор электролита, что и в опыте 3.

В раствор электролита добавить при перемешивании ингибитор(0,5–5г/л) по указанию преподавателя( нитрит натрия, нитрит натрия + тетраборат натрия, уротропин или уротропин + нитрит натрия, хромат натрия или калия и др. ). Затем провести измерения коррозионного тока аналогично опыту 1. Результаты измерений и расчетов привести в таблицы. Полученные результаты сравнить с результатами опыта 1. Ингибиторный эффект вычислить по формуле ( 3.9 ), а степень защиты – по формуле (3.10 ).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.5: Три-Ятр. / Редкол.: Зефиоров Н. С. (гл. ред. ) и др. – Москва.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с.
2. *Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия[Текст ]: учебник/Н.С.Ахметов.– Санкт-Петербург.: Лань, 2023.–744 с.
- 3.Химия. Определение эквивалента металла, концентрации раствора и скорости химической реакции [Текст]: метод. указания / Е.В.Школьников.–Санкт-Петербург:СПбГЛТУ., 2021. 32с.
4. *Школьников, Е.В.* Основы химической термодинамики[Текст]: учеб. пособие/Е.В.Школьников, Нараев В.Н.– Санкт-Петербург:ЛТА, 2002.–132 с.
5. *Школьников, Е.В.* Энергетика и равновесие химических процессов [Текст]: учеб. пособие/ Е.В.Школьников. – Санкт-Петербург: СПбГЛТУ, 2018. – 80 с.
6. *Барковский, Е.В.* Термохимия: практикум[Текст]: учеб.пособие/ Е.В.Барковский, Е.Ю. Буйницкая, В. В. Хрусталева.–Минск: БГМУ, 2012. – 32 с.
7. Общая и неорганическая химия. Термохимия растворов электролитов. [Текст] : метод. указания /Е.В.Школьников. –Санкт-Петербург.:ЛТА, 2022. –32 с.
- 8.Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Ленинград: Химия, 2003. –240 с.
9. Исследование концентрационной и температурной зависимостей скорости химической реакции[Текст ]: метод. указания/ Е.В.Школьников.– Ленинград.: ЛТА, 1981.-20 с.



10. Определение рН в растворах кислот и оснований [Текст]: метод. указания / Л.А. Бондарь, О.Л. Лобачева – Санкт-Петербург: ЛТА, 2002. – 28 с.

11. Расчеты растворимости солей, гидроксидов и оксидов в водных средах [Текст]: метод. указания / Е.В. Школьников. – Санкт-Петербург: ЛТА, 2006. – 28 с.

12. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии [Текст]: учеб. пособие / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Князева Е.М. – Томск: ТПУ, 2007. – 207 с.

13. Гидролиз солей [Текст]: метод. указания / Е.В. Школьников, Е.В. Колужникова – Санкт-Петербург: ЛТА, 2006. – 28 с.

14. Виграненко, Ю. Т. Общая и неорганическая химия. Окислительно-восстановительные реакции. Теория и практика : учебное пособие / Ю. Т. Виграненко, А.В. де Векки, Д.Л. Байдаков. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2019. — 84 с.

15. Электродные потенциалы. Гальванические элементы [Текст] : метод. указания / Е.В. Школьников, И.Я. Киселев. – Санкт-Петербург.: ЛТА, 1996. – 16 с.

16. Коррозия и защита металлов и оборудования [Текст] : метод. указания / Е.В. Школьников, И.Я. Киселев – Санкт-Петербург.: СПбГЛТУ, 2014. – 40 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 1

### Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$P(\text{H}_2\text{O})$	1,60	1,71	1,82	1,94	2,06	2,20	2,34	2,50	2,64	2,81	2,98

Т а б л и ц а 2

### Плотность водных растворов соляной кислоты при температуре 20 °С

$\rho, \text{г/мл}$	1,020	1,030	1,040	1,050	1,060	1,070	1,080	1,090	1,100
$w, \text{масс.}\%$	4,386	6,432	8,487	10,52	12,51	14,49	16,47	18,43	20,39

Т а б л и ц а 3

### Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$ и стандартные энтропии $S^0_{298}$ некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	-1676	50,9	$\text{HgO}(\text{к})$	-90,9	70,3
$\text{C}(\text{графит})$	0	5,7	$\text{KCl}(\text{к})$	-435,9	82,6
$\text{CH}_4(\text{г})$	-74,9	186,2	$\text{KClO}_3(\text{к})$	-391,2	143,0
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	+226,8	200,8	$\text{KNO}_3(\text{к})$	-494,5	132,9
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	+52,3	219,4	$\text{KNO}_2(\text{к})$	-370,6	117,0
$\text{CO}(\text{г})$	-110,5	197,5	$\text{MnO}_2(\text{к})$	-521,5	53,1

CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	213,7	N <sub>2</sub> (г)	0	191,5
CaO(к)	-635,5	39,7	NO(г)	+90,3	210,5
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1207,0	88,7	NO <sub>2</sub> (г)	+33,5	240,2
CrCl <sub>3</sub> (к)	-570	125	NH <sub>3</sub> (г)	-46,2	192,6
CuO(к)	-162,0	42,6	NH <sub>4</sub> Cl(к)	-314,2	95,8
Cu <sub>2</sub> O(к)	-173,2	92,9	O <sub>2</sub> (г)	0	205,0
Fe(к)	0	27,2	SO <sub>3</sub> (г)	-395,8	256,7
FeO(к)	-264,8	60,8	SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	248,1
FeCl <sub>3</sub> (к)	-396,2	145,6	P <sub>4</sub> (г)	+58,9	
H <sub>2</sub> (г)	0	130,5	S <sub>8</sub> (г)	+102,3	
H <sub>2</sub> O(г)	-241,8	188,7	S <sub>8</sub> (к)	0	255,2
H <sub>2</sub> O(ж)	-285,8	70,1	Si <sub>2</sub> (г)	+594,1	
HCl(г)	-92,3	186,8	Si(к)	0	18,8

Т а б л и ц а 4

**Константы ионизации важнейших кислот и оснований при 25° С**

Название	Формула	$K_1$	$K_2$	$K_3$
Кислоты				
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	$6,9 \cdot 10^{-4}$		
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	
Синильная	HCN	$5 \cdot 10^{-10}$		
Угльная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$		
Фосфорная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$		
Основания				

Гидрат аммиака	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$		
Гидроксид бария	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	–	$2,3 \cdot 10^{-1}$	
Гидроксид кальция	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	
Гидроксид железа(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-12}$

Т а б л и ц а 5

**Термодинамические константы растворимости  $K_s^0$  (ПР<sup>т</sup>) малорастворимых веществ при 25<sup>0</sup> С**

Вещество	$K_s^0$	Вещество	$K_s^0$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cr(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-17}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$1 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag <sub>2</sub> S	$2,0 \cdot 10^{-50}$	MgCO <sub>3</sub>	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-32}$	MgF <sub>2</sub>	$6,5 \cdot 10^{-9}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ba(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-3}$	PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^{-39}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaCO <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-9}$	Sr(OH) <sub>2</sub>	$3,2 \cdot 10^{-4}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaF <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-33}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-17}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-11}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,8 \cdot 10^{-8}$

Т а б л и ц а 6

**Стандартные окислительные потенциалы  $E^0$  в водных растворах**

Электродный процесс	$E^0$ , В
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,14
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19

Т а б л и ц а 7

**Константы нестойкости комплексных ионов при 25<sup>0</sup> С**

Формула	$K_{\text{H}}$	Формула	$K_{\text{H}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-20}$

## Оглавление

1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	3
<i>Лабораторная работа № 1. Определение химического эквивалента металла.....</i>	<i>3</i>
Теоретическая часть.....	3
Экспериментальная часть.....	8
<i>Лабораторная работа № 2. Определение постоянной калориметра по энтальпии растворения ионной соли.....</i>	<i>11</i>
Теоретическая часть.....	11
Экспериментальная часть.....	12
<i>Лабораторная работа №3. Определение энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. ....</i>	<i>15</i>
Теоретическая часть.....	15
Экспериментальная часть.....	16
<i>Лабораторная работа №4. Скорость химической реакции.....</i>	<i>17</i>
Теоретическая часть.....	17
Экспериментальная часть.....	24
2. РАСТВОРЫ.....	27
<i>Лабораторная работа №5. Приготовление раствора кислоты заданной концентрации.....</i>	<i>27</i>
Теоретическая часть.....	27
Экспериментальная часть.....	29
<i>Лабораторная работа №6. Определение pH растворов кислот и оснований.....</i>	<i>32</i>
Теоретическая часть.....	32
Экспериментальная часть.....	35
<i>Лабораторная работа № 7. Осаждение и растворение ионных соединений.....</i>	<i>38</i>
Теоретическая часть.....	38
Экспериментальная часть.....	43
<i>Лабораторная работа № 8.</i>	

<b>Гидролиз солей</b> .....	45
Теоретическая часть.....	45
Экспериментальная часть.....	53
<b>3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ</b> .....	54
<i>Лабораторная работа № 9. Окислительно-восстановительные реакции</i> .....	54
Теоретическая часть.....	54
Экспериментальная часть.....	64
<i>Лабораторная работа № 10. Электродные потенциалы и гальванические элементы</i> .....	66
Теоретическая часть.....	66
Экспериментальная часть.....	72
<i>Лабораторная работа № 11. Электролиз водных растворов</i> .....	75
Теоретическая часть.....	75
Экспериментальная часть.....	78
<i>Лабораторная работа № 12. Ингибирование коррозии металлов</i> .....	79
Теоретическая часть.....	79
Экспериментальная часть.....	85
Библиографический список.....	88
Приложение.....	90

**Школьников Евгений Васильевич**

## ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

### **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Учебное пособие для подготовки бакалавров по направлениям

18.03.01 «Химическая технология»,

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

всех форм обучения

*Отпечатано в авторской редакции с готового оригинал-макета*

---

Подписано в печать с оригинал-макета . 07 .23

Формат                      Бумага                      Печать

Уч.-изд.л. 6.0      Печ. л. 6.0      Тираж 100 экз.      Заказ №

---

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет

Издательско-полиграфический отдел      СПбГЛТУ

194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5