

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 21.09.2022 20:59:10
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и для
самостоятельной работы студентов направления подготовки
28.03.01

Курск - 2021

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Н.В. Кувардин*

Скорость химических реакций. Химическое равновесие:
Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов направления подготовки 28.03.01/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 31с. – Библиогр.: с. 30.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.

Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
.	
Скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от различных факторов	4
Химическое равновесие	11
Вопросы для самопроверки	17
.	
Лабораторная работа	18
.	
Индивидуальные задания	21
.	
Список рекомендуемой литературы	30

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Скорость химических реакций. Химическое равновесие» и выполнения самостоятельной работы по теме студентами направления подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника. Методические указания содержат теоретический материал, описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки, а также индивидуальные задания.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Скорость химических реакций. Химическое равновесие». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Выполнение данных заданий позволит закрепить изучаемый материал. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Кинетика — учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Одним из основных понятий в химической кинетике является **скорость реакции**.

Скоростью химической реакции называют изменение количества реагирующего вещества или продукта реакции за единицу времени в единице реакционного пространства.

В гомогенной системе реакционным пространством служит объем сосуда, в котором протекает взаимодействие, а количество вещества в единице объема называется *концентрация* (C) и выражается в *моль/л*.

$$C = \frac{n \text{ (вещества)}}{V \text{ (системы)}}$$

(1)

Поэтому в случае гомогенного процесса, протекающего при постоянном объеме, *скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации какого-либо из реагирующих веществ за единицу времени*.

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (2)$$

Знак " \pm " ставится для того, чтобы при расчетах значение скорости всегда было величиной положительной.

Единицей реакционного пространства в гетерогенных реакциях служит единица площади реакционной поверхности.

Обычно время τ выражается в сек, поэтому размерность скорости реакции как правило, *моль/л·сек*. В химической кинетике различают среднюю и истинную (или мгновенную) скорость реакции.

Истинная скорость химической реакции определяется пределом, к которому стремится отношение $\Delta C/\Delta \tau$ при $\tau \rightarrow 0$, то есть производной концентрации по времени:

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (3)$$

Скорость реакции зависит от ряда факторов, в том числе от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, площади реакционной поверхности (для гетерогенных реакций),

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Необходимым условием для осуществления акта химического взаимодействия между молекулами должно быть их столкновение. Столкновение молекул в некотором реакционном пространстве при заданной температуре происходят тем чаще, чем больше этих молекул. Поэтому скорость химической реакции зависит от concentra-

ции реагирующих веществ. По мере уменьшения концентрации исходных веществ во времени скорость реакции падает.

Количественно зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается *законом действующих масс*, который в современной формулировке выглядит так:

при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



Для реакции математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$V = kC_A^a \cdot C_B^b \quad (4)$$

где V — скорость реакции; C_A и C_B — концентрации реагентов A и B ; a , b — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции. Размерность константы скорости определяется величинами стехиометрических коэффициентов a и b и остается такой, чтобы скорость V имела размерность *моль/л·сек*. Если нет точных данных, размерность k принимают сек^{-1} . При $C_A = C_B = 1 \text{ моль/л}$ k численно равна скорости.

Выражение (4) называют также *кинетическим уравнением реакции*.

Константа скорости химической реакции определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

Пример 1. В реакционный сосуд объемом 2 л помещены 0,06 моль вещества A и 0,02 моль вещества B . При определенной температуре протекает реакция $A + 2B = AB_2$. Найти значение константы скорости реакции при этой температуре, если при заданных концентрациях веществ A и B скорость реакции равна $6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/(л·сек)}$.

Решение: Зная количества реагирующих веществ и объем системы, найдем молярные концентрации реагентов:

$$C_A = 0,06/2 = 0.03 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad C_B = 0,02/2 = 0.01 = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Запишем выражение кинетического уравнения, связывающего скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ: $v = kC_A \cdot C_B^2$.

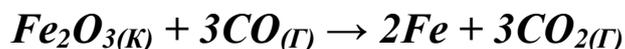
$$\text{Отсюда: } k = \frac{v}{C_A \cdot C_B^2} = \frac{6 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-2} (10^{-2})^2} = 0,2 \text{ л}^2 / (\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$$

Закон действующих масс справедлив только для наиболее простых по своему механизму взаимодействий, протекающих в газах или в разбавленных растворах. Сложные реакции могут быть совокупностью параллельно или последовательно протекающих процессов. Закон действующих масс справедлив для каждой отдельной стадии реакции, но не для всего взаимодействия в целом. Та стадия процесса, скорость которой минимальна, лимитирует скорость реакции в общем. Поэтому математическое выражение закона действующих масс, записанное для самой медленной (лимитирующей) стадии процесса, приложимо одновременно и ко всей реакции в целом.

Если в реакции участвуют два или более веществ, то скорость реакции может зависеть от концентрации только одного из них, участвующего в самой медленной стадии процесса и не зависеть от концентрации других.

Скорость гетерогенных химических реакций

Многие химические процессы, имеющие большое значение в технике, относятся к числу гетерогенных реакций. Один или несколько компонентов процесса находятся в конденсированной, обычно твердой фазе. Концентрации твердых веществ не записываются в кинетическое уравнение (закон действующих масс). Условно эти концентрации принимают постоянными и равными 1. Это *первая* особенность гетерогенных реакций. Они идут на поверхности раздела фаз, которая и является их реакционным пространством. Поэтому *второй* особенностью кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции. Так для реакции:



кинетическое уравнение может быть записано в виде: $V = k \cdot C_{CO}^3 \cdot S$, где C_{CO} — молярная концентрация монооксида углерода $CO_{(г)}$, единственного газообразного компонента в реагирующих исходных веществах, S — площадь поверхности, на которой идет реакция. Твердое вещество $Fe_2O_{3(к)}$ в кинетическое уравнение не записывается. Скорости гетерогенных химических реакций имеют размерность *моль/л·сек·м²*.

Однако в большинстве случаев площадь реакционной поверхности практически невозможно измерить и она непосредственно не фигурирует в кинетическом уравнении (законе действующих масс). Она "запрятывается" в константу скорости k и это учитывается в размерности константы скорости.

Пример 2. Для реакции: $Si_{(ТВ)} + 2H_2O_{(Г)} \rightarrow SiO_{2(ТВ)} + 2H_{2(Г)}$ напишите выражение для кинетического уравнения.

Решение: Данная реакция гетерогенная, протекает на границе раздела фаз. Из реагирующих веществ вода участвует в реакции в газообразной форме, перед ней коэффициент в уравнении равен 2 (...+ $2H_2O_{(Г)}$). Кремний ($Si_{(ТВ)}$) — твердое вещество, поэтому его концентрацию не учитываем в кинетическом уравнении. Следовательно, кинетическое уравнение (закон действующих масс) для данной реакции может иметь вид: $V = k \cdot C_{H_2O}^2$. Размерность константы скорости в этом случае *л/моль·сек·м²*.

В процессе реакции уменьшается концентрация реагента в зоне реакции C_S по сравнению с его концентрацией в объеме C_V из-за расхода реагента. Поэтому *скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагентов в зону химической реакции*, что является *третьей* особенностью этих реакций.

Наибольшее изменение концентрации реагента происходит в тонком слое около реакционной поверхности, называемом *диффузионным слоем*. Перенос вещества здесь происходит в основном за счет диффузии.

Если скорость диффузии много больше скорости реакции ($V_{д} \gg V$), то реагенты без проблем подаются в реакционное пространство, к поверхности, все законы влияния концентрации на скорость, описанные выше, соблюдаются. Для таких случаев есть выражение «*кинетический контроль реакции*». Если скорости химиче-

ской реакции и диффузии сопоставимы, имеет место *смешанный контроль*. И, наконец, когда скорость диффузии много меньше скорости реакции ($V_d \ll V$) то говорят о диффузионном контроле реакции.

В этом случае может наблюдаться нулевой порядок реакции по всем реагентам. Это значит, что в координатах $V - C$ скорость не зависит от концентраций реагентов, а зависит от скорости диффузии, величины поверхности и температуры, которые не входят в кинетическое уравнение. Такое явление может иметь место при реакции на твердой поверхности в жидких средах с высокой вязкостью. Однако большинство гетерогенных реакций имеет порядок, отличающийся от нулевого.

Зависимость скорости реакций от давления в системе

В тех случаях, когда среди реагирующих веществ имеются газы, скорость реакций зависит от давления в системе. При повышении давления за счет сжатия системы пропорционально возрастает число молекул газа в единице объема, что эквивалентно повышению концентрации данного газа.

Пример 3. Как изменится скорость реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ при уменьшении объема замкнутой системы в два раза при постоянной температуре?

Решение. Уменьшение объема в замкнутой системе эквивалентно пропорциональному увеличению давления.

Кинетическое уравнение данной реакции имеет вид:

$$V = kC_{NO}^2 \cdot C_{O_2}.$$

При уменьшении объема системы в два раза и связанным с этим повышением давления в два раза концентрации реагирующих веществ тоже повышаются в два раза: $C'_{NO} = 2C_{NO}$ $C'_{O_2} = 2C_{O_2}$

Новая скорость реакции:

$$V' = kC'_{NO}{}^2 \cdot C'_{O_2} = k(2C_{NO})^2 \cdot (2C_{O_2}) = 8kC_{NO}^2 \cdot C_{O_2} = 8V$$

Отсюда, при уменьшении объема замкнутой системы в два раза при постоянной температуре скорость данной реакции повышается в 8 раз.

Зависимость константы скорости реакции от температуры

Большинство реакций ускоряется при нагревании. Температура действует непосредственно на константу скорости. Пусть V_1 — скорость реакции при температуре T_1 , а V_2 — скорость этой же реакции при температуре T_2 . В таком случае имеет место эмпирическое правило Вант-Гоффа.

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (5)$$

где γ — *температурный коэффициент*.

Температурный коэффициент показывает во сколько раз повысится скорость реакции при повышении температуры на 10°C . Для большинства реакций при температурах, близких к комнатной, он составляет величину 2-4.

Уравнение Вант-Гоффа широко используется, однако следует помнить, что оно эмпирическое приближительное, его можно применять только для ориентировочных расчетов.

Пример 4. При 100°C некоторая реакция заканчивается за 20 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 3,5$, рассчитайте, через какое время закончится реакция при 60°C

Решение. Скорость реакции, как и скорость всякого процесса, обратно пропорциональна времени проведения процесса. Следовательно, $V_2/V_1 = \tau_1/\tau_2$. Пусть T_1 , V_1 и τ_1 — параметры медленного (низкотемпературного) процесса, а T_2 , V_2 и τ_2 — параметры высокотемпературного процесса. Подставляем имеющиеся данные в уравнение Вант-Гоффа:

$$V_2/V_1 = 3,5^{(100 - 60)/10} = (3,5)^4 = 150. \text{ Так как } V_2/V_1 = \tau_1/\tau_2 = 150, \\ \tau_1/\tau_2 = \tau_1/20 \quad \tau_1 = 150 \cdot 20 = 3000 \text{ мин} = 50 \text{ часов.}$$

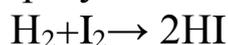
Одним из методов ускорения химической реакции является *катализ*, который осуществляется при помощи веществ (катализаторов), увеличивающих скорость реакции, но не расходующихся в результате ее протекания. Как и при повышении температуры, при введении катализатора повышается *константа скорости реакции*. Механизм действия катализатора сводится к уменьшению величины энергии активации реакции, т.е. к уменьшению разности между

средней энергией активных молекул (активного комплекса) и средней энергией молекул исходных веществ. Скорость химической реакции при этом резко повышается

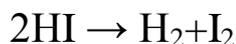
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Многие химические реакции при одних и тех же условиях могут протекать одновременно в двух противоположных направлениях. Такие процессы называются *обратимыми*.

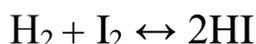
Примером обратимой реакции может служить взаимодействие водорода с йодом. Если при комнатной температуре в закрытом сосуде смешать газообразный водород с парами йода, то вскоре можно обнаружить йодоводород, образующийся по реакции:



С другой стороны, если в закрытый сосуд поместить газообразный йодоводород, то через некоторое время в нем можно обнаружить фиолетовые пары йода. Это свидетельствует о разложении йодоводорода:



Обратимый характер реакции обозначается стрелками, направленными в обе стороны;



Взаимодействие водорода с парами йода вначале идет со сравнительно большой скоростью ($V_{\text{пр}}$) в сторону образования HI:

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

По мере накопления HI все с большей скоростью ($V_{\text{обр}}$) начинает протекать обратный процесс — разложение HI:

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[\text{HI}]^2$$

В момент времени эти скорости становятся одинаковыми:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}, \text{ отсюда } k_{\text{пр}}[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_{\text{обр}}[\text{HI}]^2$$

Химическим равновесием называется состояние системы, при котором скорость образования продуктов реакции (скорость прямой реакции) равна скорости их превращения в исходные реагенты (скорость обратной реакции). Химическое равновесие — это

равновесие динамическое, при котором происходит непрерывное образование и разложение молекул. Концентрации реагентов при установившемся равновесии называются *равновесными* и обозначают C_p или квадратными скобками $[\]$.

На основании равенства скоростей прямой и обратной реакций при равновесии можно написать:

$$K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \quad (6)$$

На практике чаще всего константу равновесия вычисляют из экспериментально найденных равновесных концентраций. При этом в числителе записывают произведение равновесных концентраций продуктов реакции, а в знаменателе — произведение равновесных концентраций исходных реагентов. Показатели степеней равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

В общем случае для гомогенной реакции вида -



константа равновесия выражается равенством -

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (7)$$

Формулы для расчета равновесных концентраций исходных веществ и продуктов:

- для исходных веществ: $[A] = C_A - \Delta C_A$; (8)

- для продуктов: $[D] = C_D + \Delta C_D$, (9)

где $[A]$, $[D]$ - равновесные концентрации исходного вещества А и продукта В, C_A , C_D - исходные концентрации исходного вещества А и продукта В, ΔC_A , ΔC_D - израсходованная концентрация исходного вещества А, образовавшаяся концентрация продукта реакции В.

Если в условии задачи не указаны исходные концентрации продуктов реакции, то они принимаются равными нулю, а формула для определения равновесной концентрации принимает вид:

$$[D] = \Delta C_D. \quad (10)$$

Пример 5. В системе $A_{(г)} + 2B_{(г)} = D_{(г)}$ равновесные концентрации равны: $[A] = 0,06$ моль/л, $[B] = 0,12$ моль/л, $[D] = 0,216$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением:

$$K_c = \frac{[D]}{[A] \cdot [B]^2}$$

Подставляя в него данные задачи, получаем:

$$K_c = \frac{0,216}{(0,06) \cdot (0,12)^2} = 2,5.$$

Для нахождения исходной концентрации вещества А учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля А образуется 1 моль Д. Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моля вещества Д, то при этом было израсходовано 0,216 моля А. Таким образом, исходная концентрация вещества А равна:

$$C_A = [A] + \Delta C_A = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л};$$

Для нахождения исходной концентрации веществ В, учтем, что согласно уравнению реакции, из 2 молей В образуется 1 моль Д. Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моля вещества Д, то при этом было израсходовано $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моля В. Таким образом, исходная концентрация вещества В равна:

$$C_B = [B] + \Delta C_B = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л}.$$

Данные условия задачи можно оформить в виде таблицы, с ее помощью можно производить расчеты* (см. ниже).

Сначала в таблицу вносятся данные из условия. Остальные расчеты производятся, используя расчеты по уравнению и формулы (8), (9), (10).

Вещества в уравнении реакции	А	В	Д
Коэффициенты в уравнении	1	2	1
Сисх			

ΔC			
$[\]$			

*Сисх - исходные концентрации веществ; ΔC - израсходованные концентрации исходных веществ или образовавшаяся концентрация продуктов реакции; $[\]$ – равновесные концентрации веществ

В конкретном случае, сначала вписываются равновесные концентрации веществ А, В, Д (*действие 1, см. таблицу*). Затем, согласно формуле (10) переносим значение равновесной концентрации продукта реакции В в ячейку ΔC (*действие 2, см. таблицу*). Ячейки ΔC для веществ А и В заполняем согласно соотношению коэффициентов в уравнении реакции (*действие 3, см. таблицу*). Исходные концентрации находим, используя формулу (8) (*действие 4, см. таблицу*).

Вещества в уравнении реакции	А	В	Д
Коэффициенты в уравнении	1	2	1
Сисх	$\uparrow (4) 0,276$	$(4) \uparrow 0,552$	
ΔC	$\uparrow 0,216 (3)$	$\uparrow 0,432(3)$	$\leftarrow 0,216 (2)$
$[\]$	0,06	0,12	0,216 (1)

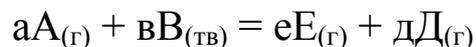
Для реакций, протекающих между газообразными веществами, часто применяется выражение константы равновесия через парциальные давления

$$K_c = \frac{p(D)^d \cdot p(E)^e}{p(A)^a \cdot p(B)^b} \quad (11)$$

В выражение константы равновесия гетерогенной реакции, как и в выражение закона действующих масс, входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой или газообразной фазе, так как концентрации твердых веществ остаются постоянными. Площадь поверхности также не влияет на значение константы равновесия в

гетерогенном процессе, потому что и прямая, и обратная реакции протекают на одной площади поверхности.

В общем случае для гетерогенного процесса:



константа равновесия выражается равенством

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a} \quad (12)$$

Численное значение константы равновесия обычно изменяется с изменением температуры. Это происходит потому, что скорости прямой и обратной реакций изменяются с температурой по-разному. При постоянной температуре значения констант равновесия не зависят ни от давления, ни от объема, ни от концентраций реагентов или продуктов реакции.

Катализатор лишь ускоряет достижение равновесия, но также не влияет на значение константы равновесия.

Константа равновесия – важнейшая характеристика химического взаимодействия, по величине которой можно судить о полноте протекания реакции. Из уравнения (1) следует, что чем больше константа химического равновесия, тем больше равновесные концентрации продуктов реакции, т.е. больше *глубина* превращения. При константе равновесия $K_c \approx 1$ реакция оказывается типично обратимой, то есть в состоянии равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции сравнимы по величине. Если $K_c \rightarrow \infty$, то реакция практически необратима. Если $K_c \rightarrow 0$, то прямая реакция практически не идет.

При неизменных внешних условиях состояние (положение) равновесия сохраняется сколь угодно долго. Изменения температуры, концентрации реагентов (а для газообразных систем иногда давления) приводят к нарушению равенства скоростей прямой и обратной реакций, а, следовательно, и к нарушению равновесия. Однако, через некоторое время при новых условиях равенство скоростей реакций снова восстанавливается. Однако равновесные концентрации реагентов в новых условиях другие. Переход системы из одного равновесного состояния к другому называется *смещением* или *сдвигом равновесия*.

Характер смещения химического равновесия под влиянием внешних воздействий можно прогнозировать, применяя **принцип Ле Шателье**:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то в системе усилятся те процессы, которые стремятся свести это воздействие к минимуму.

1. Повышение температуры приводит к смещению химического равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции;

2. Повышение давления вызывает смещение химического равновесия в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ, т.е. в направлении, приводящем к понижению давления;

3. Удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции;

4. Уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу химического равновесия в направлении обратной реакции.

Пример 6. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить химическое равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение. Направление, в котором смещается химическое равновесие, определяется по принципу Ле Шателье (см. выше).

А) Так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая, т.е. протекает с поглощением тепла ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру.

Б) Так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению числа молей газообразных веществ (из одного моля газа образуются два моля газообразных веществ), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление.

В) Для того чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции (при T и $P = \text{const}$), можно увеличить концентрацию PCl_5 или уменьшить концентрацию PCl_3 или Cl_2 .

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое скорость химической реакции? В каких единицах она измеряется?
2. Что такое истинная и средняя скорость реакции?
3. Сформулируйте закон действующих масс?
4. Как записывается кинетическое уравнение для гомогенной реакции? Каковы особенности гетерогенных реакций?
5. Что такое кинетический, диффузионный и смешанный контроль в гетерогенных реакциях?
6. Как рассчитать изменение скорости реакции при повышении (понижении) давления в системе?
7. Как влияет температура на скорость химической реакции? Приведите уравнение Вант-Гоффа.
8. Что такое катализ? На какие параметры процесса действует катализатор?
9. Какие химические процессы называются необратимыми? Обратимыми? Приведите примеры практически необратимых и обратимых процессов.
10. Какое состояние системы называют «химическим равновесием»?
11. Что является термодинамическим условием химического равновесия? Кинетическим условием химического равновесия?
12. Какие факторы влияют на состояние химического равновесия?
13. Что показывает и от каких факторов зависит константа химического равновесия?
14. Что называется смещением химического равновесия? Какие факторы влияют на смещение химического равновесия?
15. В чем заключается принцип Ле Шателье? Как он применяется для прогнозирования направления смещения химического равновесия при изменении внешних условий?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучают на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой: $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O + S \downarrow$

Признаком реакции является помутнение раствора вследствие выделения серы.

Приготовьте лист белой бумаги, с нанесенной на него жирной черной линией.

В пробирку, не содержащую на дне воды, добавьте 4 капли тиосульфата натрия, 8 капель воды и, заметив время, 1 каплю серной кислоты. Каплю серной кислоты добавлять так, чтобы она не стекала по стенке, а падала прямо в раствор.

Зафиксируйте время помутнения раствора, при котором сквозь раствор не будет видна черная линия. Повторите опыт, добиваясь единообразной степени помутнения. После каждого опыта сразу же промывайте пробирку, так как адсорбирующаяся на стенках сера потом очень трудно отмывается.

Проделайте второй опыт, взяв 8 капель тиосульфата натрия, 4 капли воды и одну — серной кислоты, а затем третий опыт, взяв 12 капель тиосульфата натрия и одну каплю серной кислоты. Результаты опытов оформите в виде таблицы:

№ опыта	Количество капель		Относит. концентр., $C_{отн}$	Время до помутн., τ , с	Относительная скорость реакции	
	$Na_2S_2O_3$	H_2O			$V_{теор}$	$V_{практ}$
1	4	8	1		1	1
2	8	4	2		2	
3	12	—	3		3	

Рассчитайте $V_{практ}$ для второго и третьего случаев по формуле:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (13)$$

где V_1 — скорость реакции в первом случае ($V_1 = 1$); V_2 — скорость реакции во втором (или V_3 — в третьем) случае; τ_1 — время протека-

ния реакции до помутнения раствора в первом случае, τ_2 — время протекания реакции до помутнения раствора во втором (или τ_3 —третьем) случае.

Постройте график зависимости $V_{\text{теор}}$ от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На этом же графике отметьте точками значения $V_{\text{практ}}$, полученные при вычислениях. Напишите уравнение реакции и сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при данных условиях.

Опыт 2. Влияние поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе

Влияние поверхности раздела реагирующих веществ на скорость реакции в гетерогенной системе изучается на примере реакции карбоната кальция с соляной кислотой.

Приготовьте два небольших приблизительно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите пестиком на листе бумаги и пересыпьте в коническую пробирку, второй поместите в другую пробирку. В обе пробирки одновременно добавьте по 15-20 капель 20%-ной соляной кислоты.

Напишите уравнение реакции. Отметьте наблюдаемые явления и объясните их.

Опыт 3. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ изучается на примере каталитического ускорения реакции разложения пероксида водорода диоксидами свинца или марганца.

Налейте в пробирку 5-8 капель 30%-ного (по массе) раствора пероксида водорода H_2O_2 . С помощью тлеющей лучины убедитесь в отсутствии кислорода. Внесите в раствор на кончике микрошпателя диоксид свинца PbO_2 или диоксид марганца MnO_2 и наблюдайте выделение газа. Напишите уравнение разложения пероксида водорода.

Опыт 4. Влияние концентрации на смещение химического равновесия

В данном опыте изучают обратимую реакцию взаимодействия хлорида железа (III) FeCl_3 с роданидом аммония NH_4NCS (или роданидом калия KNCS). Роданид железа $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ можно судить об изменении концентрации, то есть о смещении химического равновесия в ту или иную сторону.

В колбу объемом 100 мл налейте 2,5мл раствора FeCl_3 и добавьте 2,5мл раствора NH_4NCS (KNCS). Полученную смесь разбавьте дистиллированной водой до 100 мл (до метки на колбе). Приготовленный раствор размешайте энергичным встряхиванием.

Пипеткой на 10 мл или цилиндром разлейте данный раствор в четыре пробирки, по 10мл в каждую.

В первую пробирку добавьте избыток раствора хлорида железа (III), во вторую— роданида аммония (роданида калия), в третью — хлорида аммония (хлорида калия), четвертую пробирку оставьте для сравнения.

ПРИМЕЧАНИЕ: объем растворов, который необходимо добавлять в пробирки, чтобы получить избыток того или иного реагента, преподаватель задает конкретно для каждой бригады.

Для каждого из полученных растворов определите значение оптической плотности используя фотокolorиметр.

При оформлении результатов опыта

1. запишите уравнение реакции между хлоридом железа (III) и роданидом аммония (роданидом калия);
2. напишите выражение константы равновесия данной реакции;
3. отметьте изменение интенсивности окраски в каждом случае, когда приливали избыток раствора того или иного реагента и запишите для каждого случая значение оптической плотности раствора;
4. сделайте вывод о направлении смещения химического равновесия и об изменении концентрации каждого компонента в случае добавления: а) хлорида железа (III), б) роданида аммония (роданида калия), в) хлорида аммония (хлорида калия).

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Вариант 1.(А) 1. В реакции $A + B \rightarrow AB$ при $C_A = 0,05$ моль/л и $C_B = 0,01$ моль/л, при этой температуре скорость $V = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·сек). Найти константу скорости k .

2. Две реакции идут при 25°C с одинаковой скоростью. У первой реакции температурный коэффициент $\gamma = 2,0$, у второй $2,5$. Как относятся скорости этих реакций при 95°C ?

3. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если увеличить давление в системе в 3 раза?

4. Изменением каких факторов (P , C , T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево:

(1) $2\text{NO}_{2(г)} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(г)}$, $\Delta H = -57$ кДж ;

(2) $\text{Mn}_{(тв)} + \text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{Mn}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$?

5. В гомогенной системе $A + 2B \leftrightarrow C$ равновесные концентрации реагирующих газов: $[A] = 0,06$ моль/л; $[B] = 0,12$ моль/л; $[C] = 0,216$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ A и B .

Вариант 2.(Б) 1. В реакции $A + B \rightarrow AB$ при $C_A = 0,025$ моль/л и $C_B = 0,02$ моль/л, скорость при этой температуре $V = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·сек). Найти константу скорости k .

2. При 150°C реакция идет 16 мин. Принимая температурный коэффициент реакции $\gamma = 2,5$, рассчитать, через какое время закончится эта реакция при 200°C .

3. Как изменится скорость реакции: $2A_{(г)} + B_{тв} + D_{(г)} \rightarrow 2E$ при повышении давления в системе в 3 раза при постоянной температуре?

4. Изменением каких факторов (P , C , T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево:

(1) $\text{FeO}_{(тв)} + \text{CO}_{(г)} \leftrightarrow \text{Fe}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$, $\Delta H = -13,2$ кДж;

(2) $\text{CO}_{2(г)} + C_{(тв)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(г)}$?

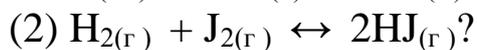
5. В гомогенной газовой системе $A + B \leftrightarrow C + D$ равновесие установилось при концентрациях: $[B] = 0,05$ моль/л и $[C] = 0,02$ моль/л. Константа равновесия системы равна $0,04$. Вычислите исходные концентрации веществ A и B .

Вариант 3.(В) 1. В системе объемом 2 л содержится 0,1 моль вещества А и 0,3 моль вещества В. Найти значение константы скорости реакции $A + B \rightarrow AB$, если при заданной температуре и приведенных концентрациях веществ А и В скорость реакции равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·сек).

2. Чему равен температурный коэффициент γ , если при увеличении температуры на 30°C скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

3. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если при постоянной температуре уменьшить объём системы в 3 раза?

4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево:



5. Равновесие гомогенной системы $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_2_{(г)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{H}_2\text{O}] = 0,14$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,14$ моль/л; $[\text{HCl}] = 0,20$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,32$ моль/л. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

Вариант 4.(Г) 1. В системе объемом 5 л содержится 0,2 моль вещества А и 0,5 моль вещества В. Найти значение константы скорости реакции $A + B \rightarrow AB$, если при заданной температуре и приведенных концентрациях веществ А и В скорость реакции равна $4 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·сек).

2. Чему равен температурный коэффициент γ , если при понижении температуры на 30°C скорость реакции падает в 15,6 раза?

3. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если при постоянной температуре уменьшить объём системы в 2 раза?

4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$, $\Delta H = -569$ кДж; (2) $\text{H}_{2(г)} + \text{S}_{(кр)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(г)}$?

5. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2_{(г)}$ если равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}] = 0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,016$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,016$ моль/л. Рассчитайте исходные концентрации воды и СО?

- Вариант 5.(Д)** 1. Дана реакция: $A + 2B \rightarrow AB_2$. Начальные концентрации: $[A]_0 = 0,03$ моль/л, $[B]_0 = 0,05$ моль/л. Найти начальную скорость реакции, если константа скорости при заданной температуре и условиях равна $0,4 \text{ л}^2/(\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$.
2. При 150°C некоторая реакция заканчивается за 16 мин. При температурным коэффициенте скорости реакции равным 2,5, рассчитать, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее при 80°C .
3. Как изменится скорость реакции $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_3$, если объем замкнутой системы при $T_{\text{конст}}$ уменьшить в 3 раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$, $\Delta H = -92$ кДж; (2) $3Fe_{(тв)} + 4H_2O_{(п)} \leftrightarrow Fe_3O_{4(тв)} + 4H_{2(g)}$?
5. Константа равновесия гомогенной системы $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (г) при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации: $C_{CO} = 0,10$ моль/л; $C_{H_2O} = 0,40$ моль/л.

- Вариант 6.(Е)** 1. Реакция между веществами A и B выражается уравнением $A + 2B \rightarrow AB_2$. Начальные концентрации составляют: $[A]_0 = 0,03$ моль/л, $[B]_0 = 0,05$ моль/л. Константа скорости при заданной температуре и условиях равна $0,4 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$. Найти скорость реакции через некоторое время, когда концентрация вещества A уменьшится на $0,01$ моль/л.
2. Как изменится скорость химической реакции при увеличении температуры на 40°C , если температурный коэффициент $\gamma = 2$?
3. Как изменится скорость реакции $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)}$, если при постоянной температуре давление повысить в два раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $PCl_{5(г)} \leftrightarrow PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}$, $\Delta H = 92,59$ кДж; (2) $4H_{2(г)} + Fe_3O_{4(тв)} \leftrightarrow 3Fe_{(тв)} + 4H_2O_{(п)}$?
5. Константа равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации во-

дорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/ л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота.

Вариант 7.(Ж) 1. В системе объемом 3 л вещества **A** и **B** реагируют по уравнению: $A + 2B \rightarrow AB_2$. Вещества **A** содержится в системе 0,03 моль, вещества **B** 0,06 моль. Константа скорости при заданной температуре и условиях равна $0,4 \text{ л}^2/(\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$. Найти начальную скорость реакции.

2. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры на 20°C , если температурный коэффициент скорости $\gamma = 3$?
3. Как изменится скорость реакции $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(г)}$, если давление фазе при постоянной температуре повысить в два раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $COCl_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(г)} + Cl_{2(g)}$, $\Delta H = 113 \text{ кДж}$; (2) $Fe_3O_{4(тв)} + 4CO_{(г)} \leftrightarrow 3Fe_{(тв)} + 4CO_{2(г)}$?
5. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[NO] = 0,2 \text{ моль/л}$; $[O_2] = 0,1 \text{ моль/л}$; $[NO_2] = 0,1 \text{ моль/л}$. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации NO и O_2 .

Вариант 8.(З) 1. Реакция между веществами **A** и **B** выражается уравнением $A + 2B \rightarrow AB_2$. Объем системы 3 л. Вещества **A** содержится в системе 0,06 моль, вещества **B** 0,09 моль. Константа скорости при заданной температуре равна $0,5 \text{ л}^2/(\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$. Найти начальную скорость реакции.

2. Как изменится скорость химической реакции при повышении температуры на 40°C , если температурный коэффициент $\gamma = 3,2$?
3. Как изменится скорость реакции $NH_{3(g)} + HCl_{(г)} \rightarrow NH_4Cl$, если при постоянной температуре давление повысить в два раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $2H_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2H_2O_{(л)}$, $\Delta H = -572 \text{ кДж}$; (2) $CO_{2(г)} + Fe_{(тв)} \leftrightarrow FeO_{(тв)} + CO_{(г)}$?

5. В гомогенной системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ исходные концентрации оксида азота и хлора составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO.

Вариант 9(И). 1. В системе объемом 3 л протекает реакция: $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{AB}_2$. Вещества А содержится в системе 0,03 моль, вещества В 0,06 моль. Найти константу скорости реакции при заданной температуре и условиях, если начальная скорость реакции составляет $4 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·сек).

2. При повышении температуры на 50° скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислить температурный коэффициент скорости.
3. Во сколько раз надо увеличить давление, чтобы скорость образования NO_2 по реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_2$, возросла в 1000 раз?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $\text{PCl}_{5(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{п})} \leftrightarrow \text{POCl}_{3(\text{ж})} + 2\text{HCl}_{(г)}$, $\Delta H = -111$ кДж; (2) $\text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{HBr}_{(г)}$?
5. В гомогенной системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 1,2$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и оксида азота.

Вариант 10(К). 1. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$. Начальные концентрации составляют $[\text{A}]_0 = 0,03$ моль/л, $[\text{B}]_0 = 0,05$ моль/л. Найти константу скорости реакции при заданной температуре, если начальная скорость реакции $V_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·сек)

2. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры на 20°C , если температурный коэффициент реакции равен 2,2?
3. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NOCl}$, если при постоянной температуре объем системы повысить в два раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1)

$\text{PCl}_{3(\text{ж})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{PCl}_{5(\text{тв})}$, $\Delta H = -127$ кДж; (2) $3\text{Fe}_{(\text{тв})} + 4\text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 4\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})}$?

5. При состоянии равновесия в системе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ концентрации участвующих веществ равны: $[\text{N}_2] = 3$ моль/л; $[\text{H}_2] = 9$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 4$ моль/л. Определить исходные концентрации водорода и азота.

Вариант 11. (Л)1. Реакция между веществами **A** и **B** выражается уравнением $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$. Начальные концентрации: $[\text{A}]_0 = 0,04$ моль/л, $[\text{B}]_0 = 0,05$ моль/л. Константа скорости реакции при заданной температуре равна $0,4 \text{ л}^2/(\text{моль})^2 \cdot \text{сек}$. Найти скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества **A** уменьшится на $0,01$ моль/л.

2. При 150°C реакция заканчивается в 16 мин. Температурный коэффициент $\gamma = 2,2$. Как скоро закончится эта реакция при 80°C ?

3. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NOCl}$, если при постоянной температуре объем системы уменьшить в два раза?

4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, $\Delta H = 123$ кДж; (2) $\text{Mn}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{MnO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})}$?

5. Константа равновесия реакции $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли: $C_{\text{CO}} = 0,05$ моль/л; $C_{\text{CO}_2} = 0,01$ моль/л.

Вариант 12 (М). 1. Реакция $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ протекает при постоянной температуре. Начальные концентрации: $[\text{A}]_0 = 0,03$ моль/л, $[\text{B}]_0 = 0,05$ моль/л. Скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества **A** уменьшилась на $0,01$ моль/л., составила $7,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·сек). Найти константу скорости реакции при данной температуре.

2. При 50°C реакция заканчивается в 2ч. 15 мин. Температурный коэффициент $\gamma = 3,0$. Как скоро закончится эта реакция при 100°C .

3. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_2$, если объем системы при постоянной температуре уменьшить в 3 раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2H_2O_{(п)} + 2Cl_{2(г)}$, $\Delta H = -114$ кДж; (2) $N_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{(г)}$?
5. Равновесие в системе $H_2 + J_2 \leftrightarrow 2HJ$ установилось при следующих концентрациях: $[H_2] = 0,025$ моль/л; $[J_2] = 0,005$ моль/л; $[HJ] = 0,09$ моль/л. Определить исходные концентрации иода и водорода.

Вариант 13.(H) 1. Реакция $A + B \rightarrow AB$ протекает при постоянной температуре. $C_A = 0,04$ моль/л и $C_B = 0,02$ моль/л, скорость реакции $V = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·сек). Найти константу скорости k при данной температуре.

2. У двух реакций при $25^\circ C$ $V_1 = V_2$. Температурный коэффициент $\gamma_1 = 2,0$, а $\gamma_2 = 2,5$. Найти отношение V_2 / V_1 при $85^\circ C$.
3. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$, если при постоянной температуре увеличить давление в системе в 4 раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $CaCO_{3(кр)} \leftrightarrow CaO_{(тв)} + CO_{2(тв)}$, $\Delta H = 176$ кДж; (2) $FeSO_{4(кр)} + CO_{2(г)} \leftrightarrow FeCO_{3(кр)} + SO_{3(г)}$?
5. При некоторой температуре равновесие в системе $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$ установилось при следующих концентрациях: $[NO_2] = 0,006$ моль/л; $[NO] = 0,024$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходную концентрацию диоксида азота.

Вариант 14.(O) 1. Реакция $A + 2B \rightarrow AB_2$ протекает при постоянной температуре. $C_A = 0,02$ моль/л и $C_B = 0,01$ моль/л, скорость $V = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·сек). Найти константу скорости k при этой температуре.

2. При $50^\circ C$ реакция заканчивается за 26 мин. При температурном коэффициенте скорости $\gamma = 2$ как скоро закончится эта реакция, если проводить ее при $120^\circ C$?

3. Как изменится скорость реакции: $2A_{(г)} + B_{(тв)} + D_{(г)} \rightarrow 2E$ при $T_{конст}$ при уменьшении объема замкнутой системы в 4 раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $Na_2O_{(тв)} + H_2O_{(ж)} \leftrightarrow 2NaOH_{(кр)}$, $\Delta H = -854 \text{ кДж}$; (2) $Al_2O_3_{(тв)} + 3H_2_{(г)} \leftrightarrow 2Al_{(тв)} + 3H_2O_{(п)}$?
5. После смешивания газов А и В в системе $A + B \leftrightarrow C + D$ устанавливается равновесие при следующих концентрациях: $[B] = 0,05 \text{ моль/л}$; $[C] = 0,02 \text{ моль/л}$. Константа равновесия реакции равна 0,04. Найти исходные концентрации веществ А и В.

Вариант 15.(II) 1. В системе объемом 20 л содержится 0,1 моль вещества А и 0,3 моль В. Реакция $A + B \rightarrow AB$ протекает при постоянной температуре. Найти константу скорости при этой температуре, если скорость реакции равна $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(л·сек)}$.

2. При увеличении температуры с 20 до 60 °С скорость реакции возросла в 81 раз. Найти температурный коэффициент скорости γ .
3. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_2_{(г)}$, если при постоянной температуре уменьшить объём системы в 3,5 раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $C_{(тв)} + H_2O_{(п)} \leftrightarrow CO_{(г)} + H_2_{(г)}$, $\Delta H = 130 \text{ кДж}$; (2) $3Fe_2O_3_{(тв)} + H_2_{(г)} \leftrightarrow Fe_3O_4_{(тв)} + H_2O_{(п)}$?
5. Найти константу равновесия реакции $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла 0,08 моль/л, а к моменту наступления равновесия продиссоциировало 50% N_2O_4 .

Вариант 16.(P) 1. В системе объемом 10 л есть 0,2 моль вещества А и 0,5 моль В. Реакция $2A + B \rightarrow A_2B$ протекает при постоянной температуре. Найти константу скорости при этой температуре, если скорость реакции равна $4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(л·сек)}$.

2. Чему равен температурный коэффициент скорости γ , если при понижении температуры на 40 °С скорость реакции падает в 16 раз?

3. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow 2NOCl$, если при постоянной температуре уменьшить объём системы в 3 раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $2H_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2H_2O_{(л)}$, $\Delta H = -572$ кДж; (2) $N_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{(г)}$?
5. В замкнутом сосуде протекает реакция $AB_{(г)} \leftrightarrow A_{(г)} + B_{(г)}$. Константа равновесия реакции равна 0,04, а равновесная концентрация вещества B составляет 0,02 моль/л. Найти начальную концентрацию вещества AB. Сколько процентов вещества AB разложилось?

Вариант 17.(С) 1. Реакция: $A + 2B \rightarrow AB_2$. идет при постоянной температуре. Начальные концентрации: $[A]_0 = 0,03$ моль/л, $[B]_0 = 0,05$ моль/л. Найти начальную скорость реакции, если константа скорости при данной температуре $0,4$ л²/моль²·сек.

2. При 50 °С реакция заканчивается за 1ч 30 мин. Как скоро она закончится при 80 °С при $\gamma = 2,5$?
3. Как изменится скорость реакции $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_3$, если при постоянной температуре объём системы увеличить в три раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)}$, $\Delta H = -92$ кДж; (2) $Fe_3O_{4(тв)} + 4CO_{(г)} \leftrightarrow 3Fe_{(тв)} + 4CO_{2(г)}$?
5. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ составляли соответственно $[SO_2]=0,04$ моль/л, $[O_2]=0,06$ моль/л, $[SO_3]=0,02$ моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода.

Вариант 18.(Т) 1. Реакция между веществами А и В проходит при постоянной температуре по уравнению $A + 2B \rightarrow AB_2$. Начальные концентрации составляют: $[A]_0 = 0,03$ моль/л, $[B]_0 = 0,05$ моль/л. Константа скорости реакции при данной температуре равна $0,4$ л²/моль²·сек. Найти скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,02 моль/л

2. Как изменится скорость химической реакции при увеличении температуры на $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?
3. Как изменится скорость реакции $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})}$, если давление в газовой фазе повысить в три раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево: (1) $\text{COCl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$, $\Delta H = 113\text{ кДж}$; (2) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{S}_{(\text{кр})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$?
5. Реакция протекает по уравнению $2\text{A} \leftrightarrow \text{B}$. Исходная концентрация вещества А равна 0,2 моль/л, константа равновесия равна 0,5. Вычислите равновесные концентрации реагирующих веществ.

Вариант 19.(У) 1. Между веществами А и В при постоянной температуре протекает реакция по уравнению $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{AB}_2$. Объем системы 5 л. Вещества А содержится в системе 0,05 моль, вещества В 0,1 моль. Константа скорости реакции при данной температуре равна $0,4\text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$. Найти начальную скорость реакции.

2. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры на $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, если температурный коэффициент скорости равен 3?
3. Как изменится скорость реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, если при $T_{\text{конст}}$ давление в газовой фазе повысить в три раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево:
 (1) $\text{PCl}_{5(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{л})} \leftrightarrow \text{POCl}_{3(\text{ж})} + 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, $\Delta H = -111\text{ кДж}$;
 (2) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{J}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HJ}_{(\text{г})}$?
5. При некоторой температуре равновесие в системе $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,006\text{ моль/л}$; $[\text{NO}] = 0,024\text{ моль/л}$. Найти константу равновесия реакции и исходную концентрацию диоксида азота.

Вариант 20.(Ф) 1. Реакция между веществами А и В протекает при постоянной температуре по уравнению $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{AB}_2$. Объем системы 10 л. Вещества А содержится в системе 0,2 моль, вещества В 0,3 моль. Константа скорости реакции при этой температуре равна $0,5\text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$. Найти начальную скорость реакции.

2. Как изменится скорость реакции при повышении температуры на $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, если температурный коэффициент скорости равен 3,3?

3. Как изменится скорость реакции $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$, если давление в газовой фазе повысить в три раза?
4. Изменением каких факторов (P, C, T) можно сместить химическое равновесие системы (1) вправо, а системы (2) – влево:
 (1) $2\text{NO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{г}), \Delta\text{H} = -57\text{кДж}$;
 (2) $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{Fe}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}(\text{г})$?
5. В гомогенной системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ исходные концентрации оксида азота и хлора составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .
2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .
3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и для
самостоятельной работы студентов направления подготовки
28.03.01

Курск - 2021

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

Эквивалент. Закон эквивалентов: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов направления подготовки 28.03.01/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 20с. – Библиогр.: с. 20.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.

Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
. Эквивалент	4
. Закон эквивалентов	8
. Вопросы для самопроверки	11
. Лабораторная работа	11
. Индивидуальные задания	14
. Список рекомендуемой литературы	19
Приложение	20
.	

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Эквивалент. Закон эквивалентов» и выполнения самостоятельной работы по теме студентами направления подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника. Методические указания содержат описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Эквивалент. Закон эквивалентов». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

ЭКВИВАЛЕНТ

Эквивалент (Э) - это условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвободить или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода (H^+) в ионообменных реакциях или одному электрону (e^-) в окислительно-восстановительных реакциях.

Ион водорода и электрон являются шаблонами одного эквивалента, первый в обменных процессах, второй – в окислительно – восстановительных. Обе частицы маленькие, поэтому **эквивалент**, приравненный к таким маленьким частицам, сам может быть **либо равен реальной частице, либо меньше ее в несколько раз**. Для

ограничения размера эквивалента используют величину, которая называется **фактор эквивалентности** ($f_{\text{Э}}$).

Физический смысл эквивалента заключается в том, что эквивалент характеризует реакционные возможности вещества: **сколько именно** ионов водорода или эквивалентных ему однозарядных частиц может использовать молекула (ион) вещества в ионообменных реакциях, или **сколько именно** электронов потребуется для превращения этой молекулы (иона) в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР).

Фактор эквивалентности показывает, какая доля от реальной частицы соответствует одному эквиваленту этой частицы.

$$f_{\text{Э}} = 1/z,$$

где z – эквивалентное число, равное целым числам, $z = 1, 2, 3, 4, \dots$. Фактически z равно числу замещенных катионов водорода, или принятых (отданных) электронов.

Например, определим факторы эквивалентности серной кислоты в двух реакциях:



В первом уравнении из двух катионов водорода, содержащихся в одной молекуле серной кислоты, подвергается замещению на ион натрия только один ион, поэтому фактор эквивалентности серной кислоты в этом случае равен единице, а сам эквивалент соответствует молекуле кислоты: $f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$. Во втором уравнении подвергаются замещению оба катиона водорода, каждый из которых соответствуют одному эквиваленту, следовательно, эквивалент равен половине молекулы серной кислоты: $f_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$.

Не всегда представляется возможным определять размер эквивалента через катионы водорода. В этом случае можно учитывать количество замещенных в реакции обмена одновалентных частиц, например, гидроксид ионов OH^- , ионы первой или седьмой групп главных подгрупп (K^+ , Na^+ , Cl^- , F^- и т.д.). В указанных уравнениях фактор эквивалентности можно также считать через число ионов

натрия или гидроксид – ионы. В первом уравнении одна молекула серной кислоты реагирует с одной молекулой NaOH, во втором уравнении – с двумя. В уравнениях обменных реакций для правильного определения фактора эквивалентности должны быть правильно расставлены коэффициенты.

Для определения фактора эквивалентности в ОВР нужно расставить степени окисления элементов и определить, сколько электронов одна частица отдает или принимает в реакции. Например, для определения фактора эквивалентности сероводорода H_2S в реакции: $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, сначала определяем степень окисления атома, который входит в состав H_2S и изменяет степень окисления в ходе реакции. В данном случае этим элементом является сера: $\text{S}^{-2} - 6\text{e} \rightarrow \text{S}^{+4}$. Так как в ходе реакции передается 6 электронов, фактор эквивалентности сероводорода равен $1/6$, эквивалент равен шестой части молекулы H_2S .

Никакого учета коэффициентов в ОВ реакциях при определении фактора эквивалентности не требуется.

Масса одного моля эквивалентов называется **молярной массой эквивалентов вещества (эквивалентной массой) $M_{\text{Э}}$** . Единица измерения г/моль-экв. Она рассчитывается, как произведение фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_{\text{Э}} = f_{\text{Э}} \cdot M \quad (1)$$

Молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов образующих его составных частей, т.е. $M_{\text{Э}}(\text{AB}) = M_{\text{Э}}(\text{A}) + M_{\text{Э}}(\text{B})$, например, молярная масса эквивалента оксида кальция равна сумме молярных масс эквивалентов кальция и кислорода: $M_{\text{Э}}(\text{CaO}) = M_{\text{Э}}(\text{Ca}) + M_{\text{Э}}(\text{O}) = f_{\text{Э}} \cdot M(\text{Ca}) + f_{\text{Э}} \cdot M(\text{O})$

$$M_{\text{Э}}(\text{CaO}) = 20 + 8 = 28 \text{ г/моль-экв.}$$

Или $M_{\text{Э}}(\text{CaO}) = f_{\text{Э}} \cdot M(\text{CaO})$, $f_{\text{Э}} = 1/2$, $M(\text{CaO}) = 56 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Э}}(\text{CaO}) = 28 \text{ г/моль-экв.}$

Газообразные вещества помимо молярной массы эквивалента имеют **молярный объем эквивалента, $V_{\text{Э}}$, (или эквивалентный объем)** - объем, который занимает один моль эквивалента газообразного вещества при нормальных условиях. Единица измерения л/моль-экв.

Он измеряется в литрах и вычисляется (при н.у., $T_0 = 273 \text{ K}$, $P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$ или $101,3 \text{ кПа}$), как произведение фактора эквивалентности на молярный объем газа:

$$V_{\text{Э}} = f_{\text{Э}} \cdot V_{\text{М}} = f_{\text{Э}} \cdot 22,4 \text{ (л)} \quad (2)$$

Пересчет количества вещества на количество эквивалентов производится по формуле:

$$n_{\text{Э}} = \frac{n}{f_{\text{Э}}} \quad (3)$$

Если не указан процесс, то фактор эквивалентности в можно определить по формуле:

$$f_{\text{Э}} = \frac{1}{B \cdot N} \quad (4)$$

где B - валентность функциональной группы, входящей в состав вещества, N – количество функциональных частей.

Неорганические соединения делим на две функциональные части, например, в оксидах выделяем элемент и кислород ($\text{Э}_x\text{O}_y$), в кислотах – водород и кислотный остаток (H_xAn), основаниях – металл и гидроксильная группа ($\text{Me}(\text{OH})_x$), в солях – катион металла и анион кислотного остатка ($\text{Me}_x(\text{An})_y$). При расчетах фактора эквивалентности по формуле (4) в качестве функциональной части

- в оксиде удобнее использовать кислород, т.к. его валентность равна двум и фактически формула преобразуется до

$$f_{\text{Э}} = \frac{1}{2 \cdot n(\text{O})},$$

- в кислотах удобнее использовать водород, и формула приобретает вид: $f_{\text{Э}} = \frac{1}{n(\text{H}^+)}$;

- в солях можно считать по металлу или по кислотному остатку;

- для ионов и простых веществ вся частица считается одной функциональной частью.

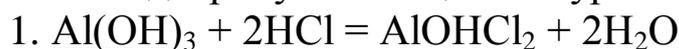
Пример 1. Определите для приведенных ниже веществ фактор эквивалентности и химическую формулу эквивалента: H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CO_2 , O_2 , Zn .

Решение:

Фактор эквивалентности определяем по формуле (4). Определяемся с функциональными частями. Для ортофосфорной кислоты функциональной частью будет водород, для гидроксида кальция – ионы гидроксидов, для сульфата алюминия

$$\begin{aligned} f_{\ominus} (H_3PO_4) &= 1/3, & \ominus (H_3PO_4) &= 1/3 \{H_3PO_4\}, \\ f_{\ominus} (Ca(OH)_2) &= 1/2, & \ominus (Ca(OH)_2) &= 1/2 \{Ca(OH)_2\}, \\ f_{\ominus} (Al_2(SO_4)_3) &= 1/(2 \cdot 3) = 1/6, & \ominus (Al_2(SO_4)_3) &= 1/6 \{Al_2(SO_4)_3\}, \\ f_{\ominus} (CO_2) &= 1/(2 \cdot 2) = 1/4, & \ominus (CO_2) &= 1/4 \{CO_2\}, \\ f_{\ominus} (O_2) &= 1/(2 \cdot 2) = 1/4, & \ominus (O_2) &= 1/4 \{O_2\}, \\ f_{\ominus} (Zn) &= 1/2, & \ominus (Zn) &= 1/2 \{Zn\}. \end{aligned}$$

Пример 2. Определите фактор эквивалентности и химическую формулу эквивалента подчеркнутых веществ в уравнениях реакций:



Решение. В первую очередь следует определить, с каким типом реакции мы имеем дело: с окислительно-восстановительной реакцией или ионнообменной. В первых эталонном эквивалента является электрон, во вторых – одновалентные частицы, например, H^+ , OH^- , K^+ , Na^+ , Cl^- , F^- и

Реакция **1** является ионнообменной. В ней $Al(OH)_3$ превращается в $AlOHCl_2$, в молекуле гидроксида алюминия замещаются два иона OH^- , на ионы Cl^- . Следовательно, ее эквивалент в данной конкретной реакции составляет $1/2$ молекулы $Al(OH)_3$, $f_{\ominus}=1/2$; $\ominus=1/2\{Al(OH)_3\}$.

Реакция **2** окислительно-восстановительная. В ней сера меняет свою степень окисления от -2 (в H_2S) до 0 (в S). Перемещаются 2 электрона. Следовательно, в данной конкретной реакции молекула сероводорода содержит 2 эквивалента, $f_{\ominus} = 1/2$, $\ominus = 1/2\{H_2S\}$.

ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Закон эквивалентов был сформулирован в 1800 г так: «Все вещества реагируют в эквивалентных отношениях». Современное определение закона эквивалентов гласит:

Моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним моль эквивалентов другого вещества, то есть количества моль эквивалентов, участвующих в реакции веществ, равны между собой.

Для уравнения $aA + bB = eE$, закон эквивалентов можно записать как $n_3(A) = n_3(B) = n_3(E)$.

Распространено определение, позволяющее использовать закон эквивалентов для стехиометрических расчетов без написания и анализа химических уравнений: **Массы участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов:**

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}1}}{M_{\text{Э}2}} \quad (5)$$

Для газов справедливо также определение, использующее молярные объемы эквивалентов:

Объемы участвующих в реакции газообразных веществ пропорциональны объемам моля их эквивалентов:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{Э}1}}{V_{\text{Э}2}} \quad (6)$$

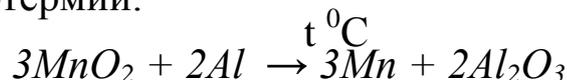
Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалента, получаем:

$$\frac{m_1}{M_{\text{Э}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{Э}2}} \quad (7)$$

Пример 3.

Сколько граммов марганца можно получить из MnO_2 , если израсходовано было 3 моль эквивалентов алюминия?

Решение. В данной задаче речь идет о получении чистых металлов из их оксидов методом восстановления другим, более активным металлом (алюминием, магнием, кальцием). Это промышленный метод алюмотермии:



Согласно закона эквивалентов, $n_3(Mn) = n_3(Al) = 3$ моль-экв. Фактор эквивалентности $f_3(Mn) = \frac{1}{4}$, атом марганца в ходе реакции принимает 4 электрона: $Mn^{+4} + 4e \rightarrow Mn^0$.

Молярную массу эквивалентов марганца определяем по формуле (1) $M_{\text{э}}(\text{Mn}) = 55,0/4 = 13,75$ г/моль.

Находим массу марганца: $m = M_{\text{э}} \cdot n_{\text{э}} = 3 \cdot 13,75 = 41,25$ г.

Пример 4.

Какую навеску алюминия растворили в кислоте, если при температуре 291 К и давлении 734 мм рт. ст. объём выделившегося водорода составил 113 мл?

Решение:

Используя объединенный газовый закон, найдем объём, который займет водород при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot T_0}{p_0 \cdot T} = \frac{113 \cdot 734 \cdot 273}{760 \cdot 291} = 103 \text{ мл}$$

p_0 - давление при нормальных условиях (760 мм рт. ст.), T_0 - температура при нормальных условиях (273 К).

При взаимодействии алюминия с кислотой металл окисляется до степени окисления +3, при этом отдает три электрона, следовательно, эквивалент алюминия составляет одну треть его атома $f_{\text{э}}(\text{Al}) = 1/3$, молярная масса эквивалентов алюминия равна: $M_{\text{э}}(\text{Al}) = 27/3 = 9$ г/моль-экв.

В реакции степень окисления водорода меняется от +1 до нуля. Соответственно, в процессе образования молекулы водорода принимаются два электрона, фактор эквивалентности водорода $1/2$. Объём моля эквивалентов водорода при н.у. $V_{\text{э}}(\text{H}_2) = 22,4/2 = 11,2$ л/моль-экв.

По закону эквивалентов рассчитываем навеску алюминия:

9 г **Al** вытесняют из кислоты 11 200 мл **H₂**

x г **Al** вытесняют из кислоты 103 мл **H₂**

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

Обратите внимание, что при расчетах с применением закона эквивалентов нам нет нужды выяснять, какая конкретно кислота использовалась для растворения.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое эквивалент? фактор эквивалентности?
2. Как рассчитать молярную массу эквивалента?
3. Что такое эквивалентный объем?
4. Как находится эквивалентный объем?
5. Как рассчитать фактор эквивалентности по формуле (без учета уравнения реакции)? В каком случае такой подход допустим?
6. Как находится эквивалент вещества в окислительно-восстановительных реакциях?
7. Как находится эквивалент вещества в обменных реакциях?
8. Как формулируется закон эквивалентов?
9. Какие преимущества имеют стехиометрические расчеты с использованием закона эквивалентов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение молярной массы эквивалентов металла (Al, Zn) методом вытеснения водорода

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

Применяемый для этой цели прибор (рисунок, а) состоит из двух бюреток, укрепленных на штативе и соединенных резиновой трубкой. В эти сообщающиеся сосуды залита вода приблизительно до середины бюреток. Одна из бюреток (измерительная) сверху закрыта пробкой с отводной трубкой, к которой присоединяют пробирку, где происходит реакция между кислотой и металлом. Другая бюретка служит приемником для воды, вытесняемой выделяющимся при реакции водородом.

Объем выделившегося водорода определяют по разности уровней воды в измерительной бюретке до и после опыта, приведя воду в обеих бюретках к одному уровню. Тогда давление в измерительной бюретке равно атмосферному.

Получите навеску металла у лаборанта. Проверьте герметичность прибора. Для этого одну из бюреток переместите вместе с лапкой штатива так, чтобы уровень воды в ней стал на 10-15 см выше, чем в первой бюретке. Если разница в уровнях не изменяется, прибор герметичен; если уровни в бюретках выравниваются, прибор негерметичен, пропускает воздух, о чем следует заявить лаборанту.

В пробирку налейте 3-4 мл соляной кислоты (20%). Поддерживая пробирку в наклонном положении, поместите навеску металла (не опуская в кислоту) на стенку у отверстия пробирки и закройте пробирку пробкой с отводной трубкой от бюретки. В качестве реакционного сосуда можно использовать двухколенную пробирку (рисунок, б), в одно колено помещается кислота, в другое – металл.

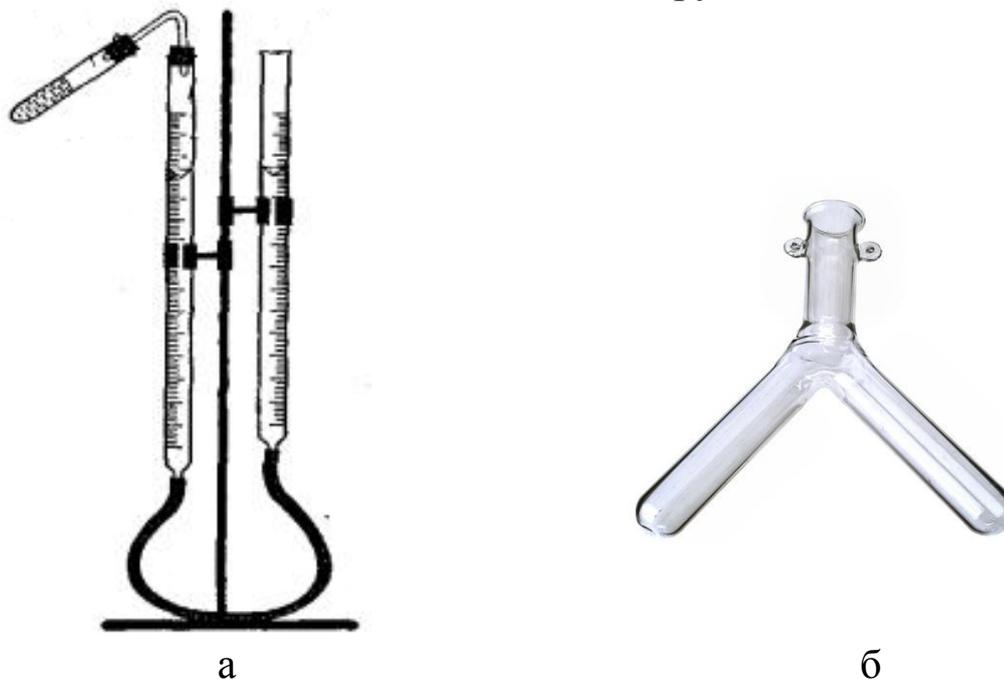


Рисунок – Прибор для определения объема водорода (а), двухколенная пробирка (сосуд Ландольта) (б).

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

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

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

Замерьте давление и температуру.

Оформление экспериментальных данных. Расчеты

1. Определение давления водорода.

Даже при комнатной температуре пар над поверхностью воды обладает заметным давлением. Поэтому для определения парциального давления водорода необходимо от общего (атмосферного) давления вычесть давление насыщенного пара h (см. приложение).

$$p(\text{H}_2) = p_{\text{атм}} - h$$

2. Для приведения объема выделившегося водорода к нормальным условиям используют уравнение газового состояния (объединенный газовый закон):

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p(\text{H}_2) \cdot V(\text{H}_2)}{T}$$

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

m г металла - вытесняют при н.у. V_0 мл водорода;
 $M_{\text{Э}}$ г/моль металла - 11200 мл водорода.

4. Сравнивая экспериментально найденную молярную массу эквивалентов металла с теоретическим значением молярной массы эквивалентов металла (Al, Zn), определите, какой металл был взят для реакции. Запишите уравнение реакции взаимодействия этого металла с соляной кислотой. Запишите в журнал:

- массу навески металла m г;
- уровень воды в бюретке до реакции V' мл; и после реакции V'' мл;
- температуру, $t^{\circ}\text{C}$ и T К;
- атмосферное давление p мм рт. ст.;
- давление насыщенного водяного пара, h мм рт. ст.;

По полученным данным рассчитайте:

- объем выделившегося водорода $V_1 = V'' - V'$, мл;
- парциальное давление водорода $p(\text{H}_2)$ мм рт. ст.;
- объем водорода при нормальных условиях V_0 ; мл;
- теоретическую молярную массу эквивалентов $M_{\text{Э}}$ (теор.) (Al, Zn), г/моль-экв;

- опытную молярную массу эквивалентов металла, $M_{\text{Э}}$ (экспер.), г/моль-экв;

- ошибки опыта:

а) абсолютную, $\delta_{\text{абс.}}$, г;

б) относительную, $\delta_{\text{отн}}$, %.

Абсолютная ошибка опыта рассчитывается как абсолютная величина разности между экспериментально найденным и теоретическим значениями молярной массы эквивалентов металла:

$$\delta_{\text{абс.}} = M_{\text{Э}} (\text{экспер.}) - M_{\text{Э}} (\text{теор.}).$$

Относительная ошибка опыта рассчитывается как отношение абсолютной ошибки к теоретическому значению, выраженное в процентах.

$$\delta_{\text{отн}} = \frac{|\delta_{\text{абс.}}|}{M_{\text{Э}} (\text{теор.})} \cdot 100\%$$

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задача 1. Для приведенные веществ определите:

а) фактор эквивалентности; б) для подчеркнутого вещества молярную массу эквивалентов; в) для газообразного соединения эквивалентный объём (н.у.).

А. Кремниевая кислота, оксид азота (III) - газ, сернистый алюминий, оксид серы (VI).

Б. Уксусная кислота, сульфат алюминия, гидроксид кальция, оксид углерода (IV) – газ.

В. Железокалиевые квасцы $KFe(SO_4)_2$, оксид серы (IV) - газ, угольная кислота, гидроксид меди (II).

Г. Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2$, оксид углерода (IV) - газ, серная кислота, гидроксид хрома (III).

Д. Фосфорная кислота, оксид азота (III) - газ, гидроксид бария, фосфат бария.

Е. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$, хлороводород - газ, оксид серы (VI), сульфат алюминия.

Ж. Сернистая кислота, гидроксид хрома (III), фосфат кальция, оксид азота (III) - газ.

З. Азотная кислота, оксид хрома (III), нитрат хрома (III), сероводород - газ.

И. Оксид натрия, гидроксид магния, сероводород - газ, фосфат бария.

К. Бромоводород - газ, гидроксид бария, сернокислый алюминий, оксид серы (VI).

Л. Кремниевая кислота, оксид азота (III) - газ, гидроксид алюминия, хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2$.

М. Фосфорная кислота, гидроксид кальция, фосфат кальция, оксид углерода (IV) - газ.

Н. Уксусная кислота, сульфат алюминия, оксид железа (III), оксид серы (IV) - газ.

О. Фтороводород - газ, гидроксид кальция, хлорид титана (IV), оксид серы (VI).

П. Хлороводород - газ, оксид фосфора (V), гидроксид железа (III), сульфат цинка.

Р. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$, гидроксид калия, оксид железа (III), аммиак - газ.

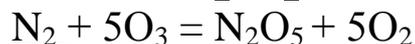
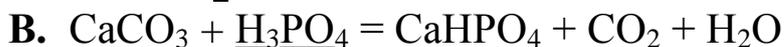
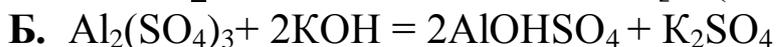
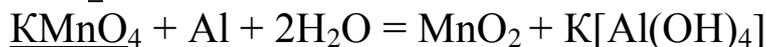
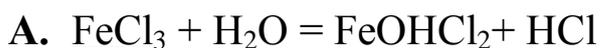
С. Угольная кислота, сульфат алюминия, гидроксид меди (II), оксид азота (III) - газ.

Т. Сероводород - газ, оксид алюминия, фосфат кальция, гидроксид марганца (II).

У. Серная кислота, гидроксид хрома (III), железокалиевые квасцы $KFe(SO_4)_2$, оксид серы (IV) - газ.

Ф. Сернистая кислота, гидроксид цинка, алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2$, оксид углерода (IV) - газ.

Задача 2. В предложенных уравнениях реакций для подчеркнутых соединений определите состав эквивалента и фактор эквивалентности.



- Г. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaHPO}_4 + \text{CaSO}_4$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$
- Д. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
 $\text{KMnO}_4 + \text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- Е. $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOHCl}_2 + \text{HCl}$
 $\text{N}_2\text{O} + 2\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_5$
- Ж. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$
- З. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{KOH} = 2\text{AlOHSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$
- И. $\text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{KHSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$
 $2\text{CrO}_3 + 12\text{HCl} = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- К. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeOHHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
- Л. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaHPO}_4 + \text{CaSO}_4$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$
- М. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrOHHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 $2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
- Н. $2\text{AlOHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- О. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{FeOHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
- П. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 = 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- Р. $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{HCl}$
 $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
- С. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaHPO}_4 + \text{CaSO}_4$
 $4\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$
- Т. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeOHHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$
- У. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$
 $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- Ф. $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Задача 3. Решайте задачу, используя закон эквивалентов!

А. Сколько граммов вольфрама можно получить из WO_3 , если израсходовано было 3 моль эквивалентов магния?

Б. Какой объём (н.у.) оксида углерода (IV) выделится при сгорании 1 моль эквивалентов углерода?

В. Какой объём кислорода (н.у.) поглотится при окислении 2 моль эквивалентов натрия?

Г. Какой объём (н.у.) водорода выделится при взаимодействии с водой 3 моль эквивалентов кальция?

Д. Какой объём (н.у.) водорода потребуется для восстановления 1 моль эквивалентов оксида титана (IV)?

Е. Какой объём (н.у.) водорода выделится при взаимодействии с кислотой 2 моль эквивалентов цинка?

Ж. Какой объём (н.у.) водорода выделится при взаимодействии с кислотой 2 моль эквивалентов хрома?

З. Какой объём (н.у.) оксида углерода (II) выделится при восстановлении одного моль эквивалентов оксида железа (II) углеродом?

И. Сколько граммов титана можно получить из TiO_2 , если израсходовано было 2 моль эквивалентов алюминия?

К. Сколько граммов хрома может быть получено из оксида хрома (III), если израсходовано на восстановление 1 моль эквивалентов алюминия?

Л. Какой объём (н.у.) водорода выделится при взаимодействии со щелочью трех моль эквивалентов алюминия?

М. Какой объём кислорода (н.у.) поглотится при окислении 2 моль эквивалентов лития?

Н. Какой объём (н.у.) водорода выделится при взаимодействии со щелочью 2 моль эквивалентов цинка?

О. Какой объём (н.у.) водорода потребуется для восстановления 1 моль эквивалентов оксида вольфрама (VI)?

П. Какой объём (н.у.) водорода выделится при взаимодействии с кислотой 2 моль эквивалентов марганца?

Р. Какой объём (н.у.) водорода выделится при взаимодействии с кислотой 1 моль эквивалентов железа?

С. Какой объем (н. у.) оксида углерода (II) выделится при восстановлении одного моль эквивалентов оксида железа (III) углеродом?

Т. Сколько граммов марганца можно получить из MnO_2 , если израсходовано было 3 моль эквивалентов алюминия?

У. Сколько граммов хрома может быть получено из оксида хрома (III), если пошло на восстановление 2 моль эквивалентов алюминия?

Ф. Какой объем (н.у.) водорода выделится при взаимодействии со щелочью двух моль эквивалентов алюминия?

Задача 4.

А. 1,62 г металла образует 1,74 г оксида. Вычислите эквивалентную массу металла.

Б. Одинаковое количество металла соединяется с 0,2 г O_2 и 2,00 г галогена. Найти эквивалентную массу галогена.

В. При сгорании 2,50 г металла образуется 4,72 г оксида металла. Определить эквивалентную массу металла

Г. На восстановление 14,18 г оксида металла требуется 4,48 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу металла.

Д. 1,62 г. металла выделяет из кислоты 2,01 л водорода (н. у.). Вычислите эквивалентную массу металла.

Е. 1,71 г металла вытесняет из кислоты 700 мл водорода (н.у.). Определить эквивалентную массу металла.

Ж. 1,80 г оксида металла восстанавливаются 883 мл водорода (н.у.). Определить эквивалентную массу металла.

З. 16,8 г металла вытесняет из кислоты 3,36 л водорода (н.у.). Определить эквивалентную массу металла.

И. 1,75 г металла вытесняет из кислоты 0,7 л водорода (н.у.). Определить эквивалентную массу металла.

К. 1,00 г алюминия образует галогенид с 8,89 г галогена. Определить эквивалентную массу галогена.

Л. 1,00 г металла образует сульфид с 1,78 г серы. Определить эквивалентную массу металла.

М. Элемент образует оксид, в котором содержится 24,3 % кислорода. Определить эквивалентную массу элемента.

Н. Элемент образует оксид, в котором содержится 34,8 % кислорода. Определить эквивалентную массу элемента.

О. Определить эквивалентную массу металла, если 8,34 г металла окисляются 0,680 л кислорода (н.у.)

П. Определить эквивалентную массу металла, если 3,24 г металла образуют 3,72 г сульфида.

Р. 3,24 г металла образует 3,48 г оксида. Вычислите эквивалентную массу металла.

С. Одно и то же количество металла реагирует с 0,2 г кислорода и 3,17 г галогена. Найти эквивалентную массу галогена.

Т. При сгорании 5,00 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определить эквивалентную массу металла

У. На восстановление 7,09 г оксида металла требуется 2,24 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу металла.

Ф. При взаимодействии с кислотой 3,24 г. металла выделяется 4,03 л H_2 (н. у.). Найти эквивалентную массу металла.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .

2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .

3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

Давление насыщенного водяного пара

$T, ^\circ\text{C}$	$h,$ мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$h,$ мм рт. ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$h,$ мм рт. ст.
13	11,2	19	16,5	25	23,8
14	11,9	20	17,5	26	25,2
15	12,6	21	18,7	27	26,7
16	13,6	22	19,8	28	28,1
17	14,5	23	21,1	29	29,8
18	15,5	24	22,4	30	31,6

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
С.Г. Локтионова
« 09 » 09 2021 г.



КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и
для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01

Курск - 2021

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

Комплексные соединения: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01 / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 20с. – Библиогр.: с. 19.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.
Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
Строение комплексных соединений	5
Номенклатура комплексных соединений	7
Устойчивость комплексных соединений	10
Двойные соли	13
Вопросы для самопроверки	14
Лабораторная работа	14
Индивидуальные задания	16
Список рекомендуемой литературы	19
Приложение	20

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Комплексные соединения» и выполнения самостоятельной работы по теме студентами специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства. Методические указания содержат описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Комплексные соединения». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

Цель методических указаний - ознакомить студентов со строением комплексных соединений и их номенклатурой, научить студентов определять основные характеристики комплексных соединений: заряд иона, степень окисления комплексообразователя, координационное число; сравнивать устойчивость комплексов между собой. Методические указания помогут студентам проводить расчёты, связанные с определением возможности разрушения или образования комплексных соединений.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Если одна из взаимодействующих частиц (молекул, атомов, ионов) имеет атом со свободными орбиталями, а другая - атом с парой неподеленных электронов, то между ними происходит донорно-акцепторное взаимодействие, которое приводит к образованию ковалентной σ связи. При этом один участник процесса - донор - предоставляет пару электронов, а второй - акцептор - вакантную орбиталь.

Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, получили название комплексных или координационных соединений.



комплексные соединения

Согласно координационной теории швейцарского ученого А. Вернера комплексные соединения состоят из двух сфер: *внешней* и *внутренней*.

Внутренняя сфера, называемая также *комплексным ионом* или *комплексом*, включает центральный ион или атом (*комплексобразователь*) вокруг которого координируются отрицательно заряженные ионы или нейтральные молекулы (*лиганды*). При записи комплексного соединения внутреннюю сферу или комплексный ион заключают в квадратные скобки, например: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Внешняя сфера называется также *противоионом*. Суммарный заряд ионов внешней сферы равен по знаку и противоположен по величине заряду комплексного иона. В приведенных примерах внешние сферы составляют ионы K^+ и OH^- . Внешняя сфера определяет, к какому типу веществ принадлежат комплексное соединение. Это могут быть комплексные кислоты, комплексные основания и комплексные соли. Комплексные кислоты состоят из комплексного аниона и ионов H^+ во внешней сфере. Комплексные основания состоят из комплексного катиона и ионов OH^- во внешней сфере. Комплексные соли могут содержать либо комплексный катион, либо комплексный анион, либо одновременно и комплексный катион и комплексный анион.

Комплексообразователями в приведенных выше примерах являются ион железа Fe^{3+} в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ и ион меди Cu^{2+} в $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В рассматриваемых здесь типах комплексов комплексообразователями служат атомы или ионы, имеющие вакантные орбитали, следовательно, комплексообразователи выполняют акцепторные функции при образовании связей с лигандами. Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением его размера. Ионы d-элементов являются обычно более сильными комплексообразователями, чем ионы s- и p-элементов периодической таблицы. Число σ -связей, образуемых комплексообразователем с лигандами, называют *координационным числом* (к.ч.), которое является одной из основных характеристик комплекса. К.ч. различных комплексообразователей имеют значения от 2 до 10, причем к.ч. 6 или 4 имеют 95% всех комплексов. Реже встречаются к.ч. = 2 и 8.

У комплексообразователей Pt^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} к.ч. равно 6; у Au^{3+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} к.ч. равно 4; Al^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} образуют комплексы с к.ч. 6 и 4, ион Cu^{2+} может образовывать комплексы с к.ч. 2 и 4, ион Ag^+ образует, как правило, комплексы с к.ч. 2.

Лиганды. К числу лигандов относятся простые анионы, такие, как F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , сложные анионы, например: CN^- , NCS^- , OH^- , NO_2^- , молекулы, например: H_2O , NH_3 , CO . Ионы или отдельные атомы ионов и молекул лигандов имеют неподеленные пары электронов, следовательно, выполняют роль доноров в σ -связях с комплексообразователем.

Электронодонорная способность лигандов называется *силой поля* лигандов. Большой силой поля обладают лиганды, содержащие небольшие атомы с низкой электроотрицательностью. При наличии нескольких потенциальных лигандов они занимают места в комплексе в порядке уменьшения силы их поля:



В зависимости от числа координационных мест, которые лиганд занимает вокруг комплексообразователя, различают лиганды *монодентантные* (занимают одно место), *бидентантные* (занимают два места) и *полидентантные*. Все упомянутые выше лиганды

являются монодентантными. К бидентантным лигандам относится, например, этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

В зависимости от заряда различают комплексы *анионные*, например: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, *катионные*, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и *нейтральные*: $[\text{Ni}(\text{CO})_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Нейтральные комплексы не имеют внешней сферы. Заряд комплекса численно равен алгебраической сумме заряда центрального иона и зарядов лигандов. Он равен по величине и противоположен по знаку суммарному заряду ионов внешней сферы. Лиганды, являющиеся молекулами, вносят нулевой вклад в общий заряд комплексной частицы.

Строение комплексных соединений можно представлять в виде координационной формулы или в виде формул, написанных через точку. Например, $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ или $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$, $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ или $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для комплексных соединений с 1963 г. используют рациональную номенклатуру. По этой номенклатуре в соединении сначала называют анион, а затем в родительном падеже - катион.

В названии комплексной частицы в определенном порядке перечисляются все ее составные части: вначале называют лиганды ионного происхождения, а затем молекулярного. Все лиганды перечисляются в алфавитном порядке. К корню обычного латинского названия анионного лиганда добавляется окончание -о: F^- -фторо-, Cl^- - хлоро-, CN^- -циано-, NCS^- - родано, NO_2^- - нитрито, SO_4^{2-} -сульфато, CO_3^{2-} -карбонато, OH^- - гидроксо- и т.д

После ионных приводятся молекулярные лиганды (нейтральные молекулы) со своими специфическими названиями (H_2O - аква, NH_3 - аммин, CO - карбонил, NO -нитрозил) в именительном падеже (без буквы "о").

Если в составе комплексного иона имеется несколько лигандов одного вида, их число указывают перед их названием греческими числительными (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д.)

Комплексообразователь указывают последним. Если он входит в состав катиона или нейтрального комплекса, то ему дается

русское название данного элемента. Нейтральный комплекс записывается подобно катиону, но в именительном падеже.

Комплексный анион записывается аналогично названию катиона, но с добавлением суффикса *-ат*, который добавляется к латинскому названию элемента-комплексобразователя. В названии катиона и аниона, если комплексобразователь способен проявлять несколько степеней окисления, то после его названия в скобках римской цифрой указывают его степень окисления. В названии нейтрального комплекса это обычно не делается, т.к. из самого факта нейтральности легко определить с.о. комплексобразователя.

Пример 1. Дать названия нижеприведенным комплексным соединениям: указать класс соединения. Найти заряд комплексного иона (комплекса), координационное число и заряд комплексобразователя. Указать функции всех частиц в комплексном соединении.



Название:	хлорид хлоропентаамминплатины (IV)
Класс соединения:	Соль с комплексным катионом
Заряд комплексного иона	+3
Координационное число	6
Заряд комплексобразователя	+4
Функции частиц	Pt^{+4} - комплексобразователь, 5 молекул аммиака и 1 хлорид-ион –лиганды, 3 хлорид-иона - внешняя сфера

Заряд комплексного иона равен по величине и противоположен по знаку заряду ионов внешней сферы, во внешней сфере данного комплекса три хлорид иона, их суммарный заряд равен -3, значит заряд комплексного иона равен +3.

Координационное число считается по количеству лиганд и их дентантности, то есть является суммой всех связей лиганд. В данном комплексном соединении шесть лиганд, все они монодентанты.

Заряд комплексообразователя определяется с учетом зарядов лигандов и в сумме с ними равен заряду комплексного иона. В данном соединении: $x + (-1) + 5 \cdot 0 = -3; x = +4$.

б) $[\text{CoOH}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OH}^-$

Название:	гидроксид гидроксодиамминтриаквакобальта (II)
Класс соединения:	комплексное основание
Заряд комплексного иона	1+
Координационное число	6 (6 монодентантных лигандов)
Заряд комплексообразователя	+2 ($X + (-1) + 2 \cdot 0 + 3 \cdot 0 = 1$)
Функции частиц	Co^{2+} - комплексообразователь, 1 гидроксид-ион, 2 молекулы аммиака и 3 молекулы воды - лиганды, 1 гидроксид-ион во внешней сфере

в) $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$

Название:	Трихлоротриамминхрома (III)
Класс соединения:	нейтральный комплекс
Заряд комплексного иона	0
Координационное число	6 (6 монодентантных лигандов)
Заряд комплексообразователя	+3 ($X + (-1) \cdot 3 + 3 \cdot 0 = 0$)
Функции частиц	Cr^{3+} - комплексообразователь. 3 иона хлора и 3 молекулы аммиака – лиганды, внешней сферы нет

г) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^-$

Название:	гексацианоферрат (III) железа (II)
Класс соединения:	соль с комплексным анионом
Заряд комплексного иона	3-

Координационное число	6 (6 монодентантных лигандов)
Заряд комплексобразователя	+3 ($X + (-1) \cdot 6 = -3$)
Функции частиц	Fe^{3+} - комплексобразователь, 6 цианид-ионов - лиганды, 3 иона Fe^{2+} на каждые два комплексных иона - внешняя сфера

д) $KH_2[Cr(NO_2)_6]$

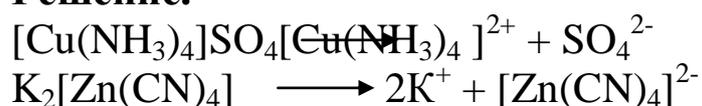
Название:	дигидрогексанитритохромат (III) калия
Класс соединения:	кислая соль с комплексным анионом
Заряд комплексного иона	3-
Координационное число	6 (6 монодентантных лигандов)
Заряд комплексобразователя	+3 ($X + (-1) \cdot 6 = -3$)
Функции частиц	Cr^{3+} - комплексобразователь, 6 нитрит-ионов - лиганды, 1 ион калия и 2 иона водорода (протона) во внешней сфере

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения диссоциируют в растворах как сильные электролиты на ионы внешней сферы и внутреннюю сферу. Это - **первичная диссоциация** комплексных соединений. Она протекает одноступенчато и необратимо.

Пример 2. Составьте уравнения первичной диссоциации комплексных соединений: $[Cu(NH_3)_4]SO_4; K_2[Zn(CN)_4]$.

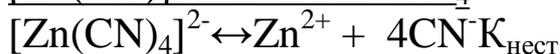
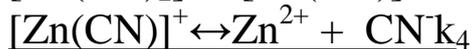
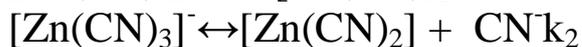
Решение.



Комплексные ионы, в свою очередь, диссоциируют как слабые электролиты, многоступенчато и обратимо. Это - **вторичная диссоциация** комплексных ионов.

Пример 3. Напишите уравнения диссоциации комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Составьте выражение константы нестойкости данного иона.

Решение.



Константа нестойкости ($K_{\text{нест}}$)- константа суммарной реакции диссоциации комплексного иона. Она равна произведению констант ступенчатых диссоциаций:

$$K_{\text{нест}} = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 (1)$$

В соответствии с уравнением равновесия суммарной реакции диссоциации комплекса константу нестойкости можно выразить уравнением:

$$K_{\text{нест}} = \frac{a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a(\text{CN}^-)}{a([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-})} \quad (2)$$

где a – активности (активные концентрации), моль/л.

Вместо активностей для разбавленных растворов можно использовать молярные концентрации:

$$K_{\text{нест}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{CN}^-)}{c([\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-})} \quad (3)$$

Значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приведены в приложении. Чем меньше константа нестойкости комплекса, тем прочнее комплекс, тем меньше концентрация в растворе простых ионов, образующихся при диссоциации комплекса.

Для решения задач по определению концентрации ионов, образующихся при диссоциации комплекса, используется уравнение (3).

Пример 4

Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN .

Решение. Из приложения 1 находим, что константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вторичная диссоциация комплексного иона протекает по уравнению $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$

Уравнение (3) для данного случая имеет вид:

$$K_{\text{нест}} = \frac{C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{CN}^-)^2}{C([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}$$

Если равновесная концентрация ионов серебра обусловлена только диссоциацией комплекса, равновесная концентрация ионов CN^- складывается из двух частей:

$$C_{\text{CN}^-} = C'_{\text{CN}^-} (\text{из KCN}) + C''_{\text{CN}^-} (\text{из } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-).$$

В присутствии избытка ионов CN^- , создаваемого в результате диссоциации KCN (которую можно считать полной), равновесие диссоциации комплекса смещено влево настолько, что $C''_{\text{CN}^-} \ll C'_{\text{CN}^-}$. Количеством ионов CN^- , образующихся при вторичной диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ можно пренебречь, то есть $C_{\text{CN}^-} = 0,01$ моль/л.

Равновесная концентрация комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ образуется из ионов, поступающих при первичной диссоциации комплексного соединения, которую можно считать полной ($C'_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$) за вычетом ионов, распавшихся при вторичной диссоциации $C''_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$, то есть $C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = C'_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} - C''_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$.

По той же причине (равновесие диссоциации комплекса сильно смещено влево) $C''_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} \ll C'_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$ и равновесная концентрация комплексных ионов $C_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$ может быть приравнена общей концентрации комплексной соли (0,05 моль/л). Отсюда,

$$\frac{C(\text{Ag}^+) \cdot 0,01^2}{0,05} = 10^{-21}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

Пример 5. В 1л 0,1 М раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ содержится дополнительно 1 моль аммиака. Произойдет ли выпадение осадка AgCl , если добавить в этот раствор 1,5 г KCl ?

Решение. Задача состоит из двух частей. Во-первых, надо найти концентрацию ионом Ag^+ в данном растворе. Решение этой задачи заложено в предыдущем примере. По методике, изложенной в примере 3, рассчитаем, что концентрация ионов серебра в приведенном растворе: $C_{\text{Ag}^+} = 9,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Для полного решения задачи надо рассчитать молярную концентрацию ионов Cl^- , найти произведение концентраций ионов Ag^+ и Cl^- и сравнить его с PP_{AgCl} . Если произведение концентраций будет превышать PP_{AgCl} , осадок выпадет.

Из таблицы 2 находим, что $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Рассчитаем молярную концентрацию ионов Cl^- (C_{Cl^-}) в растворе:

$$\text{C}_{\text{Cl}^-} = m_{\text{Cl}^-} / M_{\text{Cl}^-} \cdot V (\text{моль/л}).$$

Масса ионов хлора m_{Cl^-} в 1,5 г соли KCl составляет:

$m_{\text{Cl}^-} = 1,5 M_{\text{Cl}^-} / M_{\text{KCl}} = 1,5 \cdot 35,5 / (39,1 + 35,5) = 0,71$ г. Отсюда $\text{C}_{\text{Cl}^-} = 0,71 / 35,5 \cdot 1 = 0,02$ моль/л. Произведение молярных концентраций ионов Ag^+ и Cl^- составляет: $9,3 \cdot 10^{-9} \cdot 0,02 = 1,8 \cdot 10^{-10}$, что не превышает величину PP . Следовательно, выпадение осадка AgCl в данном растворе не произойдет.

ДВОЙНЫЕ СОЛИ

Двойными солями называются соединения, пограничные между комплексными и обычными солями. В таких соединениях связи между комплексообразователем и лигандами имеют в большей или меньшей степени ионный характер. Для таких соединений допустимы обе формы написания: а) в виде двойных солей; б) в виде комплексных соединений.

Например, $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{K}_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Двойные соли отличаются от истинных комплексных солей лишь степенью диссоциации комплексного иона: у первых она практически полная, у вторых - незначительная. Для двойных солей характерны большие значения констант нестойкости.



Образующийся комплексный ион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ устойчив только в концентрированных растворах и его $K_{\text{нест}}$ при комнатной температуре выражается: $K_{\text{нест}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] / [\text{CuCl}_4]^{2-} = 2 \cdot 10^{-6}$

Для сравнения: $K_{\text{нест}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2 \cdot 10^{-13}$, что на пять порядков ниже. Таким образом, в водных растворах двойные соли практически полностью распадаются на отдельные ионы.



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие соединения называются комплексными? Из каких частей состоят эти соединения?
2. Как определить заряд комплексного иона? Заряд комплексообразователя? Какие частицы могут выступать в качестве центрального атома?
3. Что такое дентантность? Координационное число? Может ли координационное число быть больше количества лигандов? Почему?
4. Как ведут себя в растворе комплексные соединения? Комплексные ионы?
5. Что представляет собой константа нестойкости? Как она связана с устойчивостью соединения?
6. Какие соединения называются двойными солями?
7. Можно ли двойные соли отнести к классу комплексных соединений? Почему?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. *Получение тетраэдровисмутата калия*

Выполнение опыта. В пробирку с 3-4 каплями раствора нитрата висмута (III) прибавляют по каплям 0,5 н. раствор йодида калия до выпадения темно-бурого осадка йодида висмута. Затем растворить этот осадок в избытке раствора йодида калия.

Каков цвет полученного раствора? Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов K^+ , I^- , Bi^{3+} ? Какой из ионов может быть комплексообразователем? С какими лигандами он мог образовать в данном растворе сложный ион?

Запись данных опыта. Зная, что состав полученного соединения выражается эмпирической формулой KI_4BiI_3 , написать его координационную формулу. Написать уравнение реакций: образования йодида висмута, взаимодействие йодида висмута с избытком йодида калия. Написать уравнения электролитической диссоциации полученного комплексного соединения (в молекулярном и молекулярно - ионном виде).

Опыт 2. Получение аммиачного комплексного соединения никеля

Выполнение опыта. Получить осадок гидроксида никеля (II), внеся в пробирку 3-4 капли раствора сульфата никеля (II) и такой же объем раствора гидроксида натрия. Полоской фильтровальной бумаги удалить жидкую фазу.

К осадку добавить 5-6 капель 25%-ного раствора аммиака до растворения гидроксида никеля (II).

Сравнить окраску ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Запись данных опыта. Написать уравнения реакций образования гидроксида никеля (II), взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести). Какое основание является более сильным, дигидроксид никеля или соответствующее комплексное соединение? Почему?

Опыт 3. Окисление гексацианоферрата (II) калия

Выполнение опыта. Поместить в пробирку 4-5 капель раствора перманганата калия, подкислить 2н. серной кислотой и добавить по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора.

Запись данных опыта. Написать уравнение реакции, учитывая, что комплекс железа (III) образуется с тем же координационным числом, а перманганат калия в сернокислой среде восстанавливается до сульфата марганца (II).

Опыт 4. Диссоциация двойных солей

Выполнение опыта. Внести в пробирку 3 капли сульфата хрома (III) и добавьте 2 капли 2 н. раствора щелочи. Выпадающий осадок гидроксида хрома (III) амфотерен и растворится, если добавить еще несколько капель щелочи.

Сделайте такой же опыт с раствором сульфата калия-хрома (III) - хромо-калиевых квасцов $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, представляющих собой двойную соль - $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Выпадает ли в этом случае осадок? Растворяется ли он в избытке щелочи?

Проверьте в новых порциях сульфата хрома и раствора квасцов наличие ионов SO_4^{2-} , добавляя раствор хлорида бария.

Запись данных опыта. Учитывая результаты опыта, напишите уравнение диссоциации хромо-калиевых квасцов в растворе. Из каких двух солей можно получить эти квасцы? Какие ионы образуются при диссоциации простых солей?

Сформулируйте общность и различие между двойными солями и комплексными соединениями.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1

Составьте координационную формулу комплексного соединения:

а) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	л) $2\text{KNO}_2 \cdot \text{HNO}_2 \cdot \text{Cr}(\text{NO}_2)_3$
б) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	м) $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot \text{KCN} \cdot 2\text{HCN}$
в) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$	н) $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN} \cdot 2\text{HCN}$
г) $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3$	о) $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$
д) $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF}$	п) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
е) $2\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	р) $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
ж) $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	с) $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$
з) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$	т) $\text{Co}(\text{OH})_3 \cdot \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
и) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	у) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$
к) $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ф) $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{BiCl}_3$

Задание 2

1. Привести названия комплексных соединений. Указать класс соединения (основания, соли и т.д.) и функции всех частиц в комплексном соединении.

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов (комплексов).

3. Найти заряд и координационное число комплексообразователя.

а) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	$[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
б) $[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$	$\text{Na}[\text{ZnF}_5]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$
в) $[\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_2]$	$\text{K}[\text{Cr}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

г) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})]\text{OH}$	$[\text{CrBr}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$\text{K}_2[\text{CdI}_4]$
д) $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{OH})_2$	$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$	$\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$
е) $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
ж) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$	$[\text{Fe}(\text{SCN})](\text{OH})_2$
з) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$	$[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
и) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	$[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]$	$\text{Ba}[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
к) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	$[\text{MnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
л) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$
м) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	$[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
н) $[\text{TiCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$
о) $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	$\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$
п) $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	$\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$
р) $\text{K}[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]$	$[\text{Mn}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4]$	$\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$
с) $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
т) $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$	$\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]$
у) $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$	$[\text{MnSO}_4(\text{NH}_3)_4]$	$\text{K}_2[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]$
ф) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$	$[\text{MnSO}_4(\text{NH}_3)_4]$	$\text{H}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$

Задание 2

1. Для тех же комплексных соединений (см. задание 1) написать уравнение первичной диссоциации комплексного соединения на комплексный ион и ион(ы) внешней сферы.
2. Какие из комплексных соединений из вашего набора не будут являться электролитами?
3. Для комплексного иона из подчеркнутого соединения написать уравнения вторичной диссоциации по каждой из ступеней, итоговые уравнения диссоциации и выражения для констант нестойкости $K_{\text{нест}}$.

Задание 3

1. Найти по справочнику (приложение 1) значения $K_{\text{нест}}$ для комплексного иона из подчеркнутого соединения в вашем наборе, а также для подчеркнутых соединений из предыдущего и следующего наборов (по вертикали).
2. Отмеченные таким образом 3 комплексных иона расположить в порядке повышения их устойчивости в водных растворах.

Задание 4

а	Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем в избытке 1 моль/л NH_3 .
б	Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем, кроме того, 6,5 г/л KCN.
в	Найти массу серебра, находящегося в виде ионов в 0,5 л 0,1 М раствора ди(тиосульфато)аргентата натрия, содержащем, кроме того, 0,1 моль/л тиосульфата натрия.
г	Рассчитать концентрацию ионов цинка в 0,1 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
д	Концентрацию Zn^{2+} в 0,01 М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, содержащем 2 моль/л избыточного аммиака
е	Какова концентрация ионов ртути в 0,05 М растворе $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, содержащем, кроме того, 0,01 моля KI?
ж	Какова концентрация ионов меди в 0,05 М растворе $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, содержащем, кроме того, 0,05 моля KCN?
з	Какова концентрация ионов калия и ионов серебра в 0,02 М растворе $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$? Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ составляет $2,8 \cdot 10^{-21}$.
и	Константа нестойкости иона $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ составляет $7,8 \cdot 10^{-18}$. Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, содержащем в избытке 0,1 моль KCN в литре раствора.
к	Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ составляет $1,4 \cdot 10^{-20}$. Вычислить концентрацию ионов серебра в 0,05 М раствора $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моль KCN раствора.
л	Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ составляет $3,5 \cdot 10^{-14}$. Сколько граммов серебра содержится в виде ионов в 1 л 0,1 М раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, содержащем, кроме того, 25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
м	Какова концентрация ионов серебра в 0,08 М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, содержащем, кроме того, 0,8 моль аммиака.
н	Какова концентрация ионов меди в 0,05 М растворе $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$?
о	Концентрацию ионов NO_3^- ионов серебра в 0,01 М растворе

	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$
п	Какова концентрация ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{CN})_3]$, содержащем, кроме того, 0,05 моля KCN? Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ составляет $2,8 \cdot 10^{-21}$.
р	Какова концентрация ионов никеля в 0,01 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$?
с	Какова концентрация ионов железа в 0,05 М растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
т	Какова концентрация ионов никеля в 0,01 М растворе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, содержащего также 17г аммиака в 1 литре этого раствора?
у	Какова концентрация ионов железа в 0,05 М растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащего также 065г KCN в 100 мл этого раствора?
ф	Каковы концентрации ионов калия и серебра в 0,01 М растворе $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .

2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .

3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$		

УДК 546

Составители: Е.А. Фатьянова, И.В. Савенкова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01 / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 23с. – Библиогр.: с. 22.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.
Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
Понятие коррозии. Химическая коррозия	4
Электрохимическая коррозия	6
Защита металлов и сплавов от коррозии	12
Вопросы для самопроверки	15
Лабораторная работа	16
Индивидуальные задания	19
Список рекомендуемой литературы	22
Приложение	23

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии» и выполнения самостоятельной работы по теме студентами специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства. Методические указания содержат описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

ПОНЯТИЕ КОРРОЗИИ. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Коррозия - процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов под действием окружающей среды; данный процесс является окислительно-восстановительным и протекает на границе раздела фаз.

Процесс коррозии характеризуется уменьшением энергии Гиббса системы ($G < 0$).

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

где ΔH – изменение энтальпии; $\Delta H < 0$, т.к. химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов и сплавов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве;

ΔS – изменение энтропии; $\Delta S > 0$, т.к. продукт коррозии имеет более неупорядоченную структуру, чем металл или сплав. Например, железо (Fe) имеет твердую кристаллическую структуру, а продукт коррозии (FeOOH) – рыхлую структуру, которая характеризуется большим значением энтропии;

T – температура, которая может меняться в различных пределах, в зависимости от условий протекания коррозионного процесса.

При рассмотрении любого коррозионного процесса, можно выделить основные стадии:

1. подвод частиц агрессивной среды (окислителя) к поверхности металла или сплава;
2. закрепление частиц агрессивной среды на поверхности твердой фазы (процесс адсорбции);
3. ослабление связи частиц агрессивной среды ;
4. химическое взаимодействие металла или сплава и агрессивной среды;
5. формирование фазы продукта коррозии;
6. отвод продукта коррозии из зоны химической реакции.

По механизму протекания коррозионного процесса, который зависит от характера внешней среды, различают *химическую и электрохимическую коррозию*.

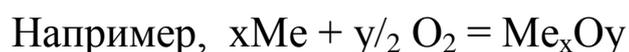
Химическая коррозия – самопроизвольное разрушение металла или сплава в окислительных средах, которые не проводят электрический ток.

К ней относятся:

а) высокотемпературная коррозия в атмосфере сухих газов, т.е. при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла или сплава (сухой воздух, хлор, сероводород и т.д.);

б) коррозия в жидких неэлектропроводных средах. К ним относятся жидкости органического происхождения (бензин, керосин, сернистая нефть и т.д.), а также ряд жидкостей неорганического происхождения (расплавленная сера, жидкий бром и др.).

Сущность химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, которая протекает между металлом или сплавом и окислителем.

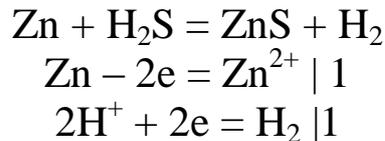


При окислении металла или сплава образуется пленка продукта коррозии, которая может проявлять различные свойства, т.е. защищать поверхность от дальнейшего окисления или не защищать. Чтобы пленка продукта коррозии обладала защитными свойствами, она должна удовлетворять следующим требованиям:

1. быть сплошной, непористой;
2. иметь хорошее сцепление с металлом;
3. быть химически инертной по отношению к данной агрессивной среде;
4. обладать твердостью и износостойкостью.

ПРИМЕР 1: Рассмотрите процесс коррозии цинковой пластины в атмосфере сухого сероводорода при температуре 400К.

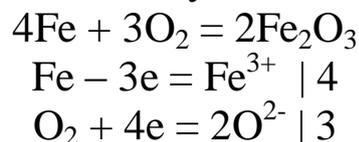
Ответ: В атмосфере любого сухого газа при высоких температурах протекает химическая коррозия, сущность которой, в данном случае, сводится к окислительно-восстановительной реакции между металлом (Zn) и окислителем (H₂S):



Продуктом коррозии является сульфид цинка.

ПРИМЕР 2: Опишите процесс коррозии железного гвоздя, помещенного в бензин, который насыщен кислородом.

Ответ: В чистом виде органические растворители не реагируют с металлами, но в присутствии примесей химическое взаимодействие протекает интенсивно. В данном случае будет протекать химическое взаимодействие между железом и кислородом:



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

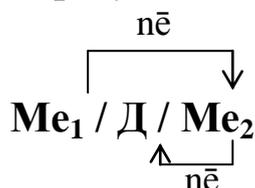
Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металла или сплава в среде электролита:

- в растворах электролитов (растворы щелочей, кислот и солей; морская вода);

- в атмосфере любого влажного газа;
- в почве.

Металлы и сплавы неоднородны. При соприкосновении их с электролитами, участки с более низким значением потенциала играют роль анода, а другие, с более высоким значением потенциала – роль катода. Таким образом, на поверхности металла или сплава возникает множество микрогальванических пар, и, чем их больше, тем больше скорость разрушения поверхности металла или сплава в электролите.

При электрохимической коррозии протекают раздельно два процесса: окисление на анодных участках и восстановление на катодных участках, при этом образуется *коррозионный элемент*:



где Д – деполяризатор.

Схематично процесс электрохимической коррозии можно описать следующими электродными процессами:

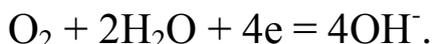


Катодный процесс зависит от кислотности среды (рН):

а) если $\text{pH} < 7$ (в растворах кислот и солей, гидролизующихся по катиону), то деполяризатором являются ионы водорода H^+ , и на катодных участках осуществляется *водородная деполяризация*, протекающая по схеме:



б) если $\text{pH} \geq 7$ (в нейтральных и щелочных средах), то деполяризатором являются молекулы кислорода, растворенные в электролите, и на катодных участках осуществляется *кислородная деполяризация*, протекающая по схеме:



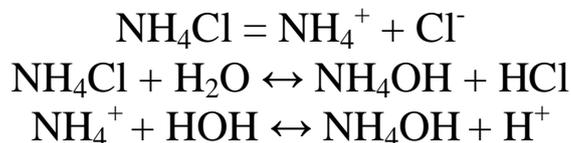
Возможны различные случаи возникновения коррозионных гальванических пар:

1. Контакт с электролитом двух разных металлов

ПРИМЕР 3: Рассмотрите химические процессы, протекающие при контакте цинковой и свинцовой пластин, погруженных в раствор хлорида аммония.

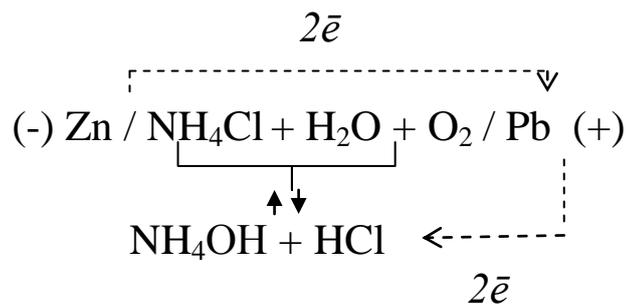
Ответ: В данном случае мы имеем дело с контактной электрохимической коррозией. $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76\text{В}$, а $E^0(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,13\text{В}$. Следовательно, цинк, характеризующийся более низким значением электродного потенциала, будет проявлять свойства анода, а свинец с большим значением электродного потенциала – свойства катода.

В водном растворе хлорид аммония подвергается процессу гидролиза по катиону слабого основания :



В результате гидролиза среда раствора становится кислой, т.к. накапливаются ионы водорода H^+ ($\text{pH} < 7$), следовательно, деполяризатором являются ионы водорода H^+ , а на катодных участках осуществляется водородная деполяризация

Строение и работа коррозионного элемента описывается следующей схемой:



Анодные участки : $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$ | 1

Катодные участки: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ ($\text{pH} < 7$) | 1

Суммарное уравнение коррозии: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

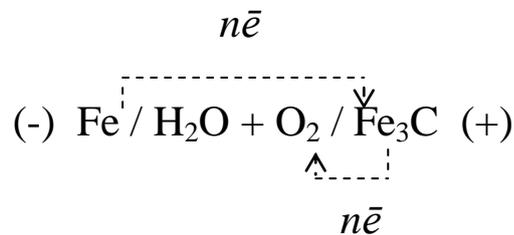
Продуктом коррозии является хлорид цинка.

2. Контакт металла с его химическим соединением или с неметаллическими включениями (например, углеродистая сталь Fe_3C , где железо контактирует с углеродом);

ПРИМЕР 4: Какие химические процессы протекают при разрушении углеродистой стали во влажном воздухе?

Ответ: При контакте углеродистой стали (Fe_3C) с влажным воздухом происходит электрохимическая коррозия. Это связано с тем, что на поверхности стали конденсируется тонкий слой воды, насыщенной кислородом, который является электропроводящей средой ($\text{pH}=7$, т.е. среда - нейтральная). На кристаллах Fe и Fe_3C возникают разные потенциалы, причем, $E^0(\text{Fe}) < E^0(\text{Fe}_3\text{C})$, следовательно, Fe будет играть роль анодных участков, а Fe_3C - роль катодных участков.

Строение и работа коррозионного элемента описывается схемой:



Анодные участки: $\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{2+}$ | 2

Катодные участки: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$ | 1

Суммарное уравнение реакции: $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ – белая ржавчина, промежуточный продукт коррозии железа при $\text{pH}=7$.

Дальнейшее окисление железа протекает по следующим схемам:



FeOOH – бурая ржавчина, конечный продукт коррозии железа при $\text{pH}=7$.

3. Структурная неоднородность металла (например, дефекты кристаллических решеток, деформации и неровности поверхности металла).

А. Коррозионному разрушению, обусловленному дефектами кристаллической решётки, как правило, подвергаются металлические изделия, не имеющие других структурных нарушений. При этом коррозионные элементы представляют собой микрогальвани-

ческие пары. Причина их образования кроется в неоднородности кристаллической структуры поверхностного слоя металла. Как правило, дефекты кристаллической решётки в каждом кристалле перемещаются к его границам и там локализуются. При контакте с электролитом *полированной* поверхности металлического изделия на границах кристалла возникает более отрицательный потенциал, чем в его центре. Поэтому каждый кристалл будет представлять собой коррозионный элемент.

$$E (\text{граница кристалла}) < E (\text{центр кристалла})$$

В результате работы таких коррозионных элементов имеет место интеркристаллитная коррозия – растворяются границы кристаллов.

Б. При контакте *шероховатой* поверхности металлического изделия с раствором электролита возникает множество микрогальванических пар вследствие неравномерного распределения поверхностной энергии по выступам и впадинам. Выступы на поверхности металла представляют собой более энергоёмкие зоны по сравнению с впадинами. Поэтому металл выступов имеет меньший потенциал.

$$E (Me, \text{выступ}) < E (Me, \text{впадина})$$

Это приводит к образованию множества коррозионных элементов. Металл выступов выполняет функцию анода и в результате работы коррозионного элемента растворяется, выступы сглаживаются.

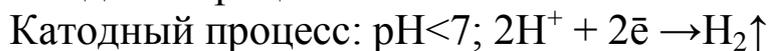
В. В *деформированных*, например, в изогнутых изделиях, гальванические элементы возникают в результате образования разных потенциалов на их выпуклой и вогнутой сторонах.

$$E (\text{выпуклая сторона}) < E (\text{вогнутая сторона})$$

При этом анодом служит выпуклая часть, катодом – её вогнутая часть. Продукт коррозии будет располагаться только на вогнутой (катодной) части.

В одинаковых условиях скорость коррозионного процесса в случае полированной поверхности металла гораздо ниже, чем скорость коррозии шероховатой поверхности того же металла или деформированного металла. Это связано с более низким значением

Анодные и катодные процессы, а также суммарные уравнения, для обоих случаев одинаковые.



ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ОТ КОРРОЗИИ

Все методы защиты от коррозии можно условно разделить на следующие группы:

1. ЛЕГИРОВАНИЕ.

В состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам, медь, титан и т.д.

Введение добавок к сталям приводит к тому, что при коррозии образуются плотные продукты реакции, которые предохраняют сплав от дальнейшей коррозии. При этом используют сплавы *жаростойкие* (стойкие по отношению к газовой коррозии при высоких температурах) и *жаропрочные* (сплавы, сохраняющие свою высокую механическую прочность при значительных повышениях температуры).

2. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

2.1. *Металлические покрытия* – цинк, кадмий, алюминий, олово, серебро и др., а также сплавы – бронза, латунь и т.д. В свою очередь металлические покрытия разделяются на:

а) анодные покрытия – покрытие, у которого потенциал меньше потенциала защищаемой поверхности. При нарушении такого покрытия в первую очередь будет окисляться само покрытие.

б) катодные покрытия – покрытие, у которого потенциал больше потенциала защищаемой поверхности. При нарушении такого покрытия в первую очередь будет окисляться защищаемая поверхность.

2.2. *Неметаллические покрытия*. Их можно разделить на:

а) неорганические покрытия – неорганические эмали (различные силикаты), оксиды металлов, соединения хрома и фосфора и т.д.

б) органические покрытия – лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, резиной, полимерными пленками и т.п.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА

Данный метод основан на торможении катодных или анодных процессов.

а) протекторная защита – к защищаемой поверхности конструкции присоединяется деталь из более активного металла (*протектор*), чем защищаемая поверхность. При этом образуется коррозионная пара, в которой защищаемая поверхность будет катодом, а разрушаться в первую очередь будет протектор. Протекторная защита эффективно используется при защите кораблей от коррозии.

б) катодная защита – защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока и становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной, электрод, который растворяется, а на защищаемом сооружении выделяется водород. Катодная защита используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей, водных резервуаров.

4. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

а) Для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов, которые опасны в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах деполяризатором является кислород, поэтому его удаляют кипячением или восстанавливают.

б) Для замедления процессов коррозии широко используют ингибиторы. **Ингибиторы** - вещества, которые при добавлении в агрессивную среду, уменьшают скорость коррозии. Они используются в тех случаях, когда в системе редко или мало обновляется раствор электролита (в парогенераторах, системах охлаждения и т.д.)

Механизм действия большинства ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности, и затем

тормозятся катодные или анодные процессы. В качестве ингибиторов используют органические вещества, содержащие серу, азот и кислород (уротропин), неорганические вещества (H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaNO_2 и т.д.)

5. РАЦИОНАЛЬНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ

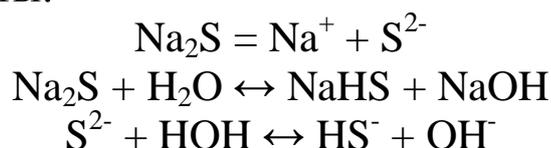
При конструировании исключить (по возможности) или сократить число и размеры особо опасных, с точки зрения коррозии, участков (например, сварных швов, узких щелей); предусмотреть специальную защиту металлической конструкции от коррозии.

ПРИМЕР 6: К какому типу покрытия относится лужение железа (железо покрывают оловом)? Рассмотрите схему коррозионного процесса, происходящего при нарушении целостности покрытия в растворе сульфида натрия.

Ответ: Коррозия луженого железа осуществляется за счет работы коррозионного элемента, состоящего из железа и олова.

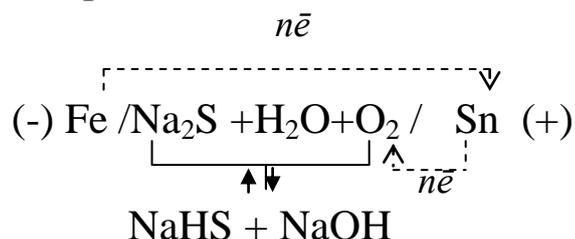
$E^0(\text{Fe}) = -0,44\text{В}$, а $E^0(\text{Sn}) = -0,14\text{В}$. Т.к. потенциал покрытия больше потенциала металла изделия, то при нарушении целостности покрытия в первую очередь будет окисляться металл изделия, т. е. данное покрытие относится к катодным покрытиям.

В водном растворе сульфид натрия подвергается гидролизу по аниону слабой кислоты:



В результате гидролиза среда раствора электролита становится щелочной ($\text{pH} > 7$), т.к. накапливаются гидроксид-ионы OH^- , следовательно, деполяризатором являются молекулы кислорода, растворенные в воде, и на катодных участках будет осуществляться кислородная деполяризация.

Процесс коррозии протекает по схеме:



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Понятие коррозии металлов и сплавов.
2. Термодинамические условия протекания коррозии.
3. Основные стадии коррозионного процесса.
4. Виды коррозии: химическая и электрохимическая. Сущность процессов, протекающих при химической (газовой) коррозии. Примеры данного вида коррозии.
5. Особенность электрохимической коррозии и причины, её вызывающие.
6. Коррозионный элемент. Анодный и катодный процессы.
7. Роль внешней среды в протекании электрохимической коррозии. Кислородная и водородная деполяризация.
8. Структурная неоднородность металла, а также деформация изделия как одни из причин электрохимической коррозии.
9. Методы защиты металлов от коррозии. Легирование и нанесение защитных покрытий.
10. Электрохимические способы защиты металлических изделий от коррозии. Протекторный и катодный способы предотвращения разрушения металлов.
11. Изменение состава коррозионной среды как один из способов защиты от коррозии. Ингибиторы коррозии, механизм их действия.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. *Электрохимическая неоднородность поверхности стали*

Для проведения опыта зачистите стальную пластинку наждачной бумагой, промойте проточной водой и высушите фильтровальной бумагой. Затем положите на пластинку бумажный фильтр, смоченный ферроксилиндикатором. Ферроксилиндикатор представляет собой водный раствор хлорида натрия, содержащий гексацианоферрат (III) калия – $K_3[Fe(CN)_6]$ и фенолфталеин. Гексацианоферрат (III) калия является качественным реактивом на ионы Fe^{2+} , качественным признаком наличия этих ионов является нераство-

римого гексацианоферрат (III) калия-железа (II) тёмно-синего цвета, называемого турнбелевая синь.



Через 2-3 минуты опишите изменение цвета фильтровальной бумаги, форму и распределение пятен. Опишите наблюдения, запишите уравнения электродных реакций и схему коррозионного процесса.

Опыт 2. *Коррозия железа в контакте с углеродом*

Заполните U-образную трубку на $\frac{1}{2}$ объёма 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой стальные и графитовые стержни. В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3-4 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3-4 капли фенолфталеина.

Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение. Отключите вольтметр, замкните внешнюю цепь и наблюдайте за работой элемента. Как изменяется окраска раствора в катодном и анодном пространствах.

Запишите уравнения катодного и анодного процессов, составьте суммарное уравнение коррозионного процесса и схему коррозионного элемента.

Опыт 3. *Легирование металла*

В качестве легирующих добавок к железу применяют никель и хром. В две пробирки налейте на $\frac{1}{2}$ объёма воды и добавьте 2-4 мл раствора серной кислоты и 2-3 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В одну пробирку поместите зачищенную наждачной бумагой и промытую проточной водой стальную пластинку, во вторую пробирку – пластинку из нержавеющей стали (незачищенную).

Отметьте изменение цвета раствора через 5 минут и количество выделяющихся пузырьков газа в единицу времени.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов. Приведите схему коррозионного процесса и уравнение суммарной реакции. Объясните причину различного поведения пластинок в растворе кислоты.

Опыт 4. *Анодные и катодные защитные покрытия*

В две пробирки налейте на $\frac{1}{2}$ объёма воды и добавьте 1-2 мл раствора серной кислоты и 2-4 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В одну

пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую – лужёного железа. Отметьте изменение цвета раствора через 5 минут.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов, приведите схемы работы коррозионных элементов и суммарные уравнения процессов коррозии. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным, какое – катодным.

Вылейте растворы из пробирок; полоски железа хорошо промойте водой и проделайте опыт с раствором щёлочи. Наблюдения запишите и объясните так же, как в случае с кислым раствором.

Опыт 5. *Протекторная защита металла*

А. Протекторная защита свинца

В две пробирки налейте на $\frac{1}{2}$ объёма 0,4 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH и добавьте в каждую несколько капель раствора иодида калия. В одну пробирку поместите полоску свинца, в другую – такую же полоску свинца, но в контакте с цинком. Наблюдайте, в какой из пробирок быстрее появится жёлтое окрашивание.

Объясните наблюдаемые явления. Запишите уравнения анодных и катодных процессов, приведите схемы работы коррозионных элементов и суммарные уравнения процессов коррозии.

Б. Протекторная защита стали

В две пробирки налейте на $\frac{1}{2}$ объёма 0,1 М раствора серной кислоты и 2-4 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В одну пробирку поместите стальную полоску, в другую – такую же полоску стали, но в контакте с цинком.

Запишите ваши наблюдения и объясните их, написав уравнения анодного и катодного процессов, приведите схемы работы коррозионных элементов и суммарные уравнения процессов коррозии.

Опыт 6. *Влияние ингибитора на скорость коррозии*

В две пробирки налейте на $\frac{1}{2}$ объёма 0,1 М раствора серной кислоты и поместите в каждую пробирку полоску железа или железные стружки. В одну пробирку добавьте уротропин или другой ингибитор.

Наблюдения запишите и объясните. Запишите уравнения анодных и катодных процессов, приведите схемы работы коррозионных элементов и суммарные уравнения процессов коррозии.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1

Определите тип коррозии. Составьте уравнения процессов, протекающих в каждом из случаев, и схему коррозионного элемента для случая электрохимической коррозии. Укажите тип коррозионного разрушения.

- (А) а/ Шероховатая железная пластинка в среде газообразного хлора при $T=573\text{ K}$;
б/ Изогнутая цинковая пластинка в растворе K_2S при $T=298\text{ K}$.
- (Б) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при $T=300\text{ K}$;
б/ Полированная алюминиевая пластина в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $T=298\text{ K}$.
- (В) а/ Полированная алюминиевая пластина в сухом воздухе при $T=400\text{ K}$;
б/ Шероховатая железная пластинка в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при $T=298\text{ K}$.
- (Г) а/ Шероховатая железная пластинка в сухом воздухе при $T=373\text{ K}$;
б/ Изогнутая железная пластина в растворе NiSO_4 при $T=298\text{ K}$.
- (Д) а/ Шероховатая цинковая пластинка в сухом сероводороде при $T=300\text{ K}$;
б/ Полированная алюминиевая пластина в растворе FeCl_2 при $T=298\text{ K}$.
- (Е) а/ Изогнутая пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при $T=300\text{ K}$;
б/ Изогнутая цинковая пластина в растворе Na_2CO_3 при $T=298\text{ K}$.
- (Ж) а/ Шероховатая алюминиевая пластина в водяном паре при $T=423\text{ K}$;
б/ Изогнутая железная пластина в растворе HCl при $T=298\text{ K}$.
- (З) а/ Полированная цинковая пластина в сухом сероводороде при $T=360\text{ K}$;

- б/ Полированная цинковая пластина в растворе CuSO_4 при $T=298\text{ K}$.
- (И) а/ Изогнутая пластина из углеродистой стали в насыщенном кислородом бензине при $T=298\text{ K}$;
б/ Изогнутая алюминиевая пластина в растворе Na_2SO_3 при $T=298\text{ K}$.
- (К) а/ Полированная алюминиевая пластина в сухом воздухе при $T=398\text{ K}$;
б/ Пластина из углеродистой стали в растворе K_2SO_4 при $T=298\text{ K}$.
- (Л) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в сухом хлороводороде при $T=350\text{ K}$;
б/ Шероховатая цинковая пластинка во влажном воздухе при $T=298\text{ K}$.
- (М) а/ Шероховатая железная пластинка в насыщенном кислородом керосине при $T=298\text{ K}$;
б/ Пластина из углеродистой стали в растворе CrCl_2 при $T=298\text{ K}$.
- (Н) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в насыщенном хлором керосине при $T=298\text{ K}$;
б/ Полированная алюминиевая пластина в растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при $T=298\text{ K}$.
- (О) а/ Полированная цинковая пластина во влажном воздухе при $T=300\text{ K}$;
б/ Пластина из углеродистой стали в растворе NaOH при $T=298\text{ K}$.
- (П) а/ Полированная железная пластина в водяном паре при $T=473\text{ K}$;
б/ Изогнутая цинковая пластина в растворе KCl при $T=298\text{ K}$.
- (Р) а/ Шероховатая алюминиевая пластинка в сухом хлороводороде при $T=380\text{ K}$;
б/ Изогнутая железная пластина в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при $T=298\text{ K}$.
- (С) а/ Шероховатая железная пластинка в сухом сероводороде при $T=330\text{ K}$;
б/ Шероховатая алюминиевая пластинка в растворе Na_2S при $T=298\text{ K}$.
- (Т) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в газообразном хлоре при $T=398\text{ K}$;

- б/Полированная цинковая пластина в растворе K_2SiO_3 при $T=298K$.
 (У) а/ Полированная пластина из углеродистой стали в сухих парах брома при $T=320K$;
 б/ Изогнутая цинковая пластина в растворе $Cr(NO_3)_2$ при $T=298 K$.
 (Ф) а/ Полированная алюминиевая пластина в насыщенном кислородом керосине при $T=298K$;
 б/ Полированная алюминиевая пластина в растворе H_2SO_4 при $T=298 K$.

Задание 2

- (А) Какой из двух металлов, контактирующих в конструкции, будет подвергаться разрушению. Металлическое изделие находится в растворе электролита. Составьте соответствующие уравнения и схему коррозионного элемента: Fe/Ti в растворе $CuCl_2$;
- (Б) См. условие в варианте А: Cu/Au в растворе $CrCl_2$;
- (В) См. условие в варианте А: Fe/Cd в растворе KOH;
- (Г) См. условие в варианте А: Sn/Cu в растворе Na_2SiO_3 ;
- (Д) См. условие в варианте А: Fe/Zn в растворе HCl;
- (Е) См. условие в варианте А: Cd/Ni в растворе $Cr(NO_3)_2$;
- (Ж) См. условие в варианте А: Co/Pb в растворе NaOH;
- (З) См. условие в варианте А: Mn/Fe в растворе NaCl;
- (И) Каким - анодным или катодным – покрытием будет цинк (1), если изделие изготовлено из железа (2)? Напишите схему коррозионного процесса, протекающего при нарушении целостности покрытия в растворе $(NH_4)_2SO_4$ (3).
- (К) См. условие в варианте И. 1 – Ni, 2 – Fe, 3 - в растворе NaCl
- (Л) См. условие в варианте И. 1 – Pb, 2 – Fe, 3 - в растворе Na_2CO_3
- (М) См. условие в варианте И. 1 –Cr, 2 – Fe, 3 - в растворе $Cu(NO_3)_2$
- (Н) См. условие в варианте И. 1 – Cu, 2 – Fe, 3 - в растворе H_2SO_3
- (О) См. условие в варианте И. 1 – Ag, 2 – Fe, 3 - в растворе Na_2SO_4
- (П) См. условие в варианте И. 1 – Sn, 2 – Fe, 3 - в растворе KOH
- (Р) См. условие в варианте И. 1 – Au, 2 – Fe, 3 - в растворе $MgCl_2$

(С) В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют алюминий. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

(Т) В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют алюминий. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в почвенном растворе с $\text{pH} = 7$.

(У) В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют марганец. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе NaHCO_3 .

(Ф) В качестве протектора для защиты от коррозии стальных изделий используют марганец. Составьте схему процессов, лежащих в основе защитного действия протектора, протекающих в растворе HNO_3 .

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .

2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .

3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

Приложение

Стандартные потенциалы металлических электродов

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e = Rb	-2,925
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e = Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e = Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e = V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e = Cr	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e = Fe	-0,036
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e = 1/2H ₂	+0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e = Pd	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e = Pt	+1,190
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e = Au	+1,691

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
«» 2021 г.



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и для
самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01

Курск - 2021

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

Окислительно-восстановительные реакции. Поведение металлов в агрессивных средах: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01 / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 26с. – Библиогр.: с. 24.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.

Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
.	
Окислительно-восстановительные реакции. Понятие окислителя, восстановителя	4
Поведение металлов в агрессивных средах	12
Вопросы для самопроверки	18
.	
Лабораторная работа	20
.	
Индивидуальные задания	22
.	
Список рекомендуемой литературы	24
Приложение 1	25
.	
Приложение 2	26
.	

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Окислительно-восстановительные реакции. Поведение металлов в агрессивных средах» и выполнения самостоятельной работы по теме студентами специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства. Методические указания содержат описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Окислительно-восстановительные реакции. Поведение металлов в агрессивных средах». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ПОНЯТИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ, ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Реакции, которые сопровождаются изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными**.

Степень окисления (с.о.) – это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения о чисто ионном характере химической связи.

Степень окисления может иметь положительное и отрицательное значение, которое обозначают арабскими цифрами со знаком «+» или «-» и ставят над символом элемента.

Например: H^+Cl^- , $\text{Na}^+\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}_3$.

Для ряда элементов степень окисления атомов в соединениях постоянна (см. таблицу 1).

Таблица 1

Степени окисления некоторых элементов

Элемент	Степень окисления
Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (IA группа), H (кроме гидридов)	+1
Be, Mg, Ca, Sr, Ba (IIA группа)	+2
Al, Sc	+3
Галогены в галлидах ($\text{MeГ}x^{-1}$); водород в гидридах ($\text{MeH}x$); кислород в пероксидах (H_2O_2)	-1
O (кроме пероксидов)	-2

Нейтральные атомы и молекулы имеют нулевую степень окисления, например, Mg^0 , H_2^0 .

Пользуясь этими сведениями, можно вычислять степень окисления других атомов в соединениях, учитывая следующее правило:

Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

ПРИМЕР 1. Определите степень окисления атома марганца в молекуле KMnO_4 .

РЕШЕНИЕ. Обозначим с.о. атома марганца через x . Зная, что с.о. атома кислорода равна -2, атома калия +1, а алгебраическая сумма с.о. всех атомов равна нулю, составим уравнение: $+1+x+4(-2)=0$. $x=+7$, т.е. с.о. атома Mn равна +7.

ПРИМЕР 2. Определите степень окисления атома азота в ионе NO_3^- .

Решение. Обозначим с.о. атома азота через x . Зная, что с.о. атома кислорода равна -2, а алгебраическая сумма с.о. всех атомов

равна заряду иона, т.е. равна -1, составим уравнение: $x + 3(-2) = -1$. $x = +5$, то есть с.о. атома азота равна +5.

Отдача атомом электронов, которая сопровождается повышением его степени окисления, называется **процессом окисления**. Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется **восстановителем**.

Например, $\text{Na}^0 - 1e = \text{Na}^+$ - процесс окисления; Na - восстановитель

Присоединение атомом электронов, приводящее к понижению его степени окисления, называется **восстановлением**. Вещество, в состав которого входит восстанавливающийся элемент, называется **окислителем**.

Например, $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$ – процесс восстановления; Mn^{+7} – окислитель.

Окислительные свойства проявляют соединения, в состав которых входят атомы элемента в высшей степени окисления (высшая степень окисления элементов соответствует номеру группы периодической системы):

1) кислородсодержащие кислоты и их соли, в которых кислотообразующий элемент находится в высшей степени окисления (H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.).

2) ионы металлов в высшей степени окисления (Fe^{+3} , Cr^{+6} , Mn^{+7} и др.).

3) также к окислителям относятся простые вещества - типичные неметаллы, O_2 , галогены в свободном виде (F_2 , Cl_2 , Br_2).

Восстановительные свойства проявляют соединения, в состав которых входят атомы элемента в низшей степени окисления. Для металлов низшая степень окисления соответствует номеру группы периодической системы, для неметаллов низшая степень окисления определяется как номер группы минус 8). К восстановителям относятся:

1) бескислородные кислоты и их соли, в молекулах которых носителями восстановительных свойств являются анионы (HCl , HI , Na_2S и др.);

2) гидриды щелочных и щелочноземельных металлов содержащие ион водорода H^- (NaN , CaH_2 и др.).

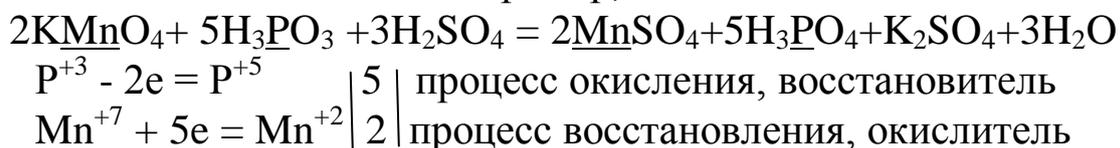
3) также типичными восстановителями являются простые вещества: металлы (IA группа, IIA группа), H_2 , C (в виде угля или кокса), P, Si.

Атом элемента, находящийся в промежуточной степени окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Это называется **окислительно-восстановительной двойственностью**.

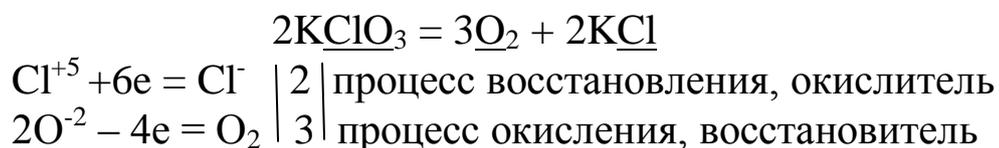
Например, ион железа Fe^{2+} может проявлять как окислительные ($Fe^{+2} + 2e = Fe^0$), так восстановительные ($Fe^{+2} - 1e = Fe^{+3}$) свойства.

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три типа.

1) **Межмолекулярное окисление-восстановление** – реакции, в которых обмен электронами происходит между разными молекулами или ионами, при этом, одно вещество является окислителем, а другое – восстановителем. Например,

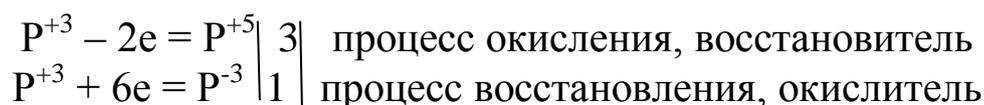


2) **Внутримолекулярное окисление-восстановление** – реакции, в которых окислительные и восстановительные свойства проявляют атомы, входящие в состав одного и того же вещества. Например,



3) **Самоокисление-самовосстановление (диспропорционирование)** – реакции, в которых восстановителем и окислителем является элемент с переменной (промежуточной) степенью окисления, входящий в состав одного и того же вещества. Например,





Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса, который выводят:
а) из электронных уравнений; б) из электронно-ионных уравнений.

Метод электронных уравнений

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций этим методом рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Записываем схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, определяем элементы, которые изменяют в результате реакции степени окисления.

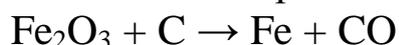
2. Составляем электронные уравнения исходя из того, что окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает.

3. Проводим баланс. Для этого указываем количество отданных и принятых электронов (**а**), затем находите для этих чисел наименьшее общее кратное (**б**), после чего делим наименьшее общее кратное на количества отданных и принятых электронов (**в**). Получившиеся числа будут коэффициентами в уравнении реакции перед веществами, атомы элементов которых меняют степени окисления. Указываем процесс (окисление, восстановление) и название веществ (окислитель, восстановитель) (**г**).

4. Расставляем коэффициенты в уравнении реакции, сначала используя числа из электронного баланса (**в**), затем методом подбора.

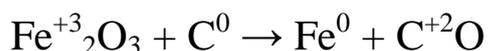
Рассмотрим разбор ОВР методом электронных уравнений на конкретном примере.

ПРИМЕР 3. Составить уравнение реакции восстановления оксида железа (III) углеродом. Реакция протекает по схеме:

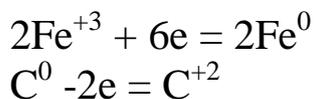


РЕШЕНИЕ.

1. Определяем степени окисления элементов, определяем элементы, которые меняют степени окисления в ходе реакции.

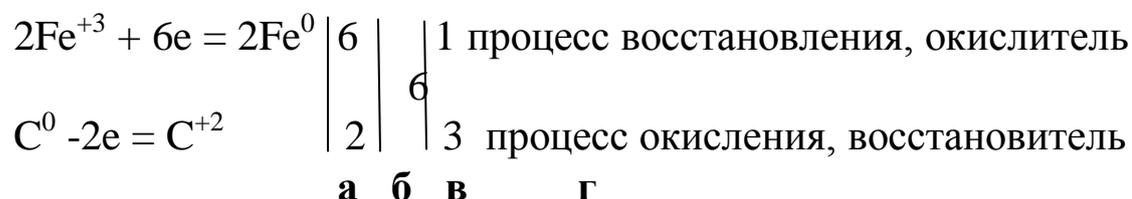


2. Железо восстанавливается, понижая степень окисления от +3 до 0; углерод окисляется, его степень окисления повышается от 0 до +2.

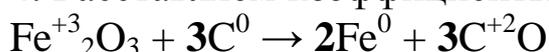


Перед железом до знака равно и после него ставим коэффициент «2», т.к. молекула исходного вещества – оксида железа (III) содержит два атома железа.

3. Проводим электронный баланс. Указываем процесс (окисление, восстановление) и название веществ (окислитель, восстановитель) (г).



4. Расставляем коэффициенты.



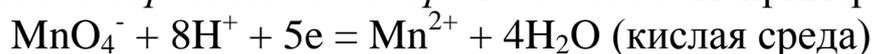
Метод электронно-ионных уравнений (полуреакций)

При составлении электронно-ионных уравнений учитывают форму существования веществ в растворе (простой или сложный ион, атом или молекула нерастворимого или труднодиссоциирующего в воде вещества). Чтобы составить уравнения окислительно-восстановительных реакций данным методом, рекомендуется придерживаться следующего порядка.

1. Составьте схему реакции с указанием исходных веществ и продуктов реакции, отметьте ионы, изменяющие в результате реакции степень окисления, определите окислитель и восстановитель.

2. Составьте схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся в условиях реакции ионов или молекул. Уравняйте число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы воды, ионы H^+ или OH^- .

Следует помнить, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение кислорода восстановителем происходят по-разному, в зависимости от рН среды. В кислых растворах избыток кислорода связывается ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных – молекулами воды с образованием гидроксид-ионов. Например,



$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$ (нейтральная или щелочная среда).

3. Уравняйте суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавьте к левой и правой частям полуреакции необходимое число электронов.

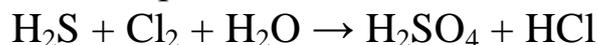
4. Подберите множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении (см. п.3 предыдущего метода).

5. Составьте суммарное ионное уравнение реакции, сложив уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов в электронном балансе.

6. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

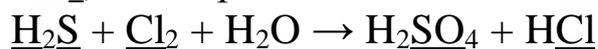
Рассмотрим разбор ОВР методом полуреакций на конкретном примере.

ПРИМЕР 4. Составить уравнение окисления сероводорода хлорной водой. Реакция протекает по схеме:



РЕШЕНИЕ.

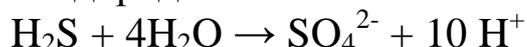
1. Определяем частицы, в которых элементы изменяют степени окисления. Степени окисления изменяют сера и хлор, которые находятся до реакции в молекуле сероводорода $\underline{\text{H}_2\text{S}}$ и молекулярном хлоре $\underline{\text{Cl}_2}$, после реакции – в ионах $\underline{\text{SO}_4^{2-}}$ и $\underline{\text{Cl}^-}$.



2. Составляем полуреакции. Восстановлению хлора соответствует следующая схема: $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$.

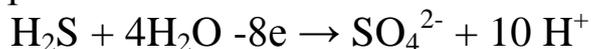
При составлении уравнения полуреакции окисления серы исходим из схемы: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. В ходе этого процесса атом серы связывается с четырьмя атомами кислорода, источником которых

служат молекулы воды. При этом образуются восемь ионов H^+ ; кроме того, два иона H^+ высвобождаются из молекулы H_2S . Всего образуются 10 ионов водорода:

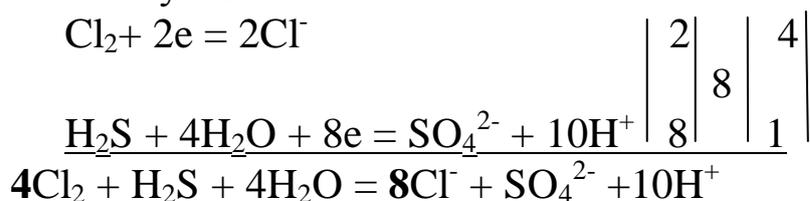


3. Расставляем в полуреакции отданные и принятые электроны. Восстановлению хлора соответствует следующая уравнение полуреакции: $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$.

Во второй полуреакции левая часть схемы содержит только незаряженные частицы, а суммарный заряд ионов в правой части схемы равен +8. Следовательно, в результате окисления высвобождаются восемь электронов:



4. и 5. Проводим электронный баланс и составляем суммарное ионное уравнение. Получаем:



6. Переносим коэффициенты из ионного уравнения в молекулярное:



Одно и то же вещество в различных условиях может окисляться или восстанавливаться до разных степеней окисления соответствующего элемента, поэтому величина эквивалента окислителя и восстановителя также может иметь различные значения.

Эквивалентная масса окислителя (восстановителя) равна его молярной массе, деленной на число электронов n , которые присоединяет (отдает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции.

Например, в реакции восстановления $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$, молекула хлора принимает 2 электрона. Следовательно, эквивалентная масса Cl_2 равна $M/2$, т.е. $71/2=35,5\text{г/моль}$.

ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Под агрессивной средой понимают воду; растворы кислот и растворы щелочей.

Металлы в ОВР, в том числе в агрессивных средах, проявляют только свойства восстановителя:



Соответственно среда содержит окислитель.

Термодинамическим условием осуществления любого химического процесса служит уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). При отрицательном значении величины ΔG , процесс идет самопроизвольно в данных условиях.

$$\Delta G = -nEF,$$

где n – число электронов, участвующих в реакции,

ΔE – ЭДС окислительно-восстановительного процесса,

F – электрохимическая константа (число Фарадея), $F = 96450$ Кл.

Отсюда видно, что термодинамическим условием осуществления такого окислительно-восстановительного процесса является положительное значение электродвижущей силы ($E > 0$), возникающей за счет различия окислительно-восстановительных потенциалов окислителя и восстановителя:

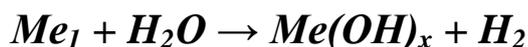
$$E^0 = \varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}}$$

где $\varphi^0_{\text{окисл.}}$, $\varphi^0_{\text{восст.}}$ – стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя.

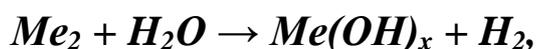
Значения потенциалов представлены в справочниках, полуреакции и окислительно-восстановительные потенциалы, необходимые для выполнения индивидуальных заданий приведены в приложении.

Взаимодействие металла с водой и кислотой-неокислителем

Схема процесса взаимодействия металла с водой:



или

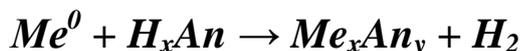


где Me_1 – активные металлы, Me_2 – металлы средней активности.

Активные металлы имеют потенциалы меньше $-0,75\text{В}$, то есть в ряду напряжения находятся левее цинка, включая последний. Ме-

таллы средней активности имеют потенциалы больше $-0,75\text{В}$, но меньше нуля, то есть стоят после цинка и до водорода.

Схема процесса взаимодействия металла с кислотой-неокислителем (НГ (HF, HCl, HBr, HI), фосфорные кислоты, H_2SO_4 разб.):



Окислительное действие *воды* и *кислот-неокислителей* осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0 ($\varphi^0=0\text{В}$). Отсюда следует, что ЭДС окислительно-восстановительного процесса взаимодействия металла с водой и кислотой-неокислителем – положительно в тех случаях, когда стандартный окислительно-восстановительный потенциал металла ($\varphi^0_{\text{Me}/\text{Me}}$) больше нуля.

Практическое осуществление подобных реакций возможно, если при взаимодействии металла, стоящего в ряду напряжения до водорода, с водой или кислотой-неокислителем образуются соответственно растворимый гидроксид или растворимая соль.

ПРИМЕР 5. Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе *ЦИНК И ВОДА*. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

РЕШЕНИЕ. Окислительное действие воды осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя $\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{В}$.

$$E^0 = \varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}}, E^0 = \varphi^0(\text{H}^+/\text{H}) - \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E^0 = 0 - (-0,76) = +0,76\text{В}.$$

ЭДС больше нуля значит с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия цинка с водой при обычных условиях осуществима.

Однако, реальная возможность любого процесса определяется не только термодинамическим факторам, но и образованием растворимых или нерастворимых продуктов взаимодействия. При действии воды на металл в качестве такого продукта образуются гидро-

ксиды металлов. Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ малорастворим и при образовании пленки этого продукта на поверхности цинка реакция практически прекращается. При обычных условиях цинк в воде не растворим.

ПРИМЕР 6. Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе *ЦИНК И СОЛЯНАЯ КИСЛОТА*. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

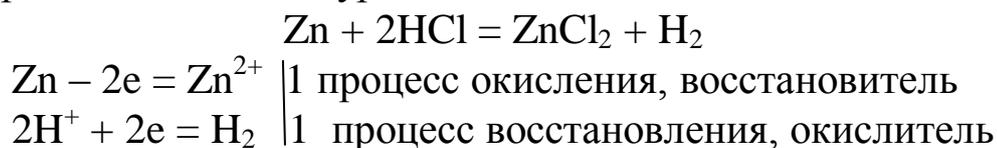
РЕШЕНИЕ. Окислительное действие соляной кислоты (кислота-неокислитель) осуществляется за счет ионов водорода, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которого принят равным 0. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя $\varphi^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76В$.

$$E^0 = \varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}}, E^0 = \varphi^0(H^+/H) - \varphi^0(Zn^{2+}/Zn)$$

$$E^0 = 0 - (-0,76) = +0,76В.$$

ЭДС больше нуля, значит с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия цинка с соляной кислотой при обычных условиях осуществима.

При действии кислоты-неокислителя на металл в качестве такого продукта образуются соли. Хлорид цинка $ZnCl_2$ растворим, и при обычных условиях цинк взаимодействует с соляной кислотой. Реакция протекает согласно уравнению:



Взаимодействие металла с кислотой-окислителем

Схема процесса взаимодействия металла с кислотой-окислителем:



К *кислотам-окислителям*, в которых окислительные свойства проявляет анион кислотного остатка, относятся $HClO_4$, $HClO_3$, HNO_3 , H_2SO_4 (только концентрированная), царская водка (смесь соляной и азотной кислот) и др.

Для определения термодинамической возможности растворения металлов в подобных кислотах необходимо вычислить ЭДС реакции как разность между стандартными окислительно-восстановительными потенциалами для процессов восстановления ее анионов (или недиссоциированных молекул) и окисления металла.

Продуктами восстановления сульфат-ионов SO_4^{2-} могут быть оксид серы (IV) SO_2 , нейтральная сера S или сероводород H_2S , а нитрат-ионов NO_3^- – оксид азота (IV) NO_2 , оксид азота (II) NO , оксид азота (I) NO , молекулярный азот N_2 , аммиак NH_3 или нитрат аммония NH_4NO_3 . Полуреакции восстановления сульфат – и нитрат ионов приведены в приложении.

Состав продукта восстановления зависит от условий протекания реакции: от концентрации кислоты, степени чистоты металла, однородности его структуры, наличии примесей и т.п.

Как правило, для учебных целей, применяют следующие допущения:

Таблица 2

Продукты восстановления кислот – окислителей
разными металлами

Название кислоты	Активность металла	Продукты восстановления
H_2SO_4 (концентр.)	Активные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} < -0,76 \text{ В}$)	H_2S
	Средней активности металлы ($-0,76 \text{ В} < E^0_{\text{Me/Me}} < 0$)	S
	Малоактивные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} > 0 \text{ В}$)	SO_2
HNO_3 (разбавленная)	Активные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} < -0,76 \text{ В}$)	$\text{NH}_3, (\text{NH}_4\text{NO}_3)$
	Средней активности металлы ($-0,76 \text{ В} < E^0_{\text{Me/Me}} < 0$)	N_2
	Малоактивные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} > 0 \text{ В}$)	$\text{N}_2\text{O} (\text{NO})$
HNO_3 (концентр.)	Активные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} < -0,76 \text{ В}$)	$\text{NO} (\text{N}_2\text{O})$
	Средней активности металлы ($-0,76 \text{ В} < E^0_{\text{Me/Me}} < 0$)	
	Малоактивные металлы ($E^0_{\text{Me/Me}} > 0 \text{ В}$)	NO_2

Однако практическая возможность любого процесса определяется не только термодинамическим фактором, но и растворимостью продуктов реакции. Так гетерогенные процессы окисления металла в агрессивных средах могут тормозиться за счет образования на поверхности металла нерастворимой пленки продукта этого взаимодействия, препятствующей проникновению частиц окислителя к поверхности металла. Такой процесс называется **пассивацией**.

Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют железо, кобальт, никель, алюминий, хром, титан. Уравнения пассивации представлены ниже:



ПРИМЕР 7. Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе *МЕДЬ И АЗОТНАЯ КИСЛОТА КОНЦЕНТРИРОВАННАЯ*. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

РЕШЕНИЕ.

Окислительное действие азотной кислоты (кислота-окислитель) осуществляется за счет нитрат-ионов NO_3^- . Состав продуктов восстановления кислоты зависит от активности металла и концентрации кислоты (см. таблицу 2). В рассматриваемом случае взаимодействия малоактивного металла меди с концентрированной азотной кислотой продуктом восстановления будет оксид азота (IV) NO_2 . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $\varphi^0(NO_3^-/NO_2) = +0,78В$. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал восстановителя $\varphi^0(Cu^{2+}/Cu) = +0,34В$.

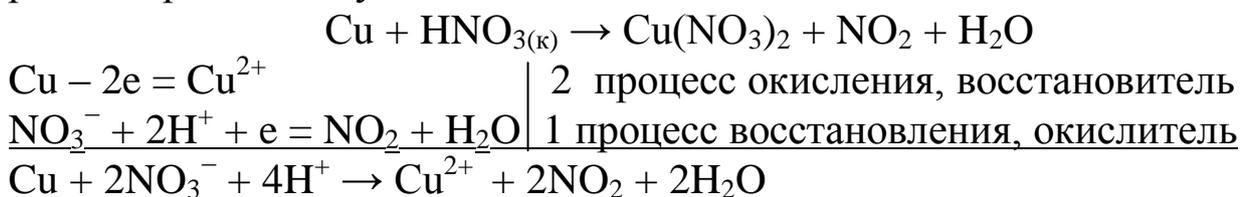
$$E^0 = \varphi^0_{\text{окисл.}} - \varphi^0_{\text{восст.}}, E^0 = \varphi^0(NO_3^-/NO_2) - \varphi^0(Cu^{2+}/Cu)$$

$$E^0 = 0,78 - 0,34 = +0,44В.$$

ЭДС больше нуля, значит, с термодинамической точки зрения реакция взаимодействия меди с концентрированной азотной кислотой при обычных условиях осуществима.

Однако реальная возможность любого процесса определяется не только термодинамическим фактором, но и образованием раство-

римых или нерастворимых продуктов взаимодействия. При действии концентрированной азотной кислоты на медь продуктами реакции будут $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NO_2 и H_2O . В связи с хорошей растворимостью нитрата меди, пассивации поверхности металла не происходит, и реакция реально осуществима:



Взаимодействие металла с водными растворами щелочей

С водными растворами щелочей реагируют металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды.

В водных растворах щелочей окислительным действием обладают молекулы воды. Поэтому термодинамическая возможность окисления металлов в этих случаях определяется, как и при действии воды, положением металла в ряду напряжений относительно водорода. Практическую возможность осуществления данной реакции определяет растворимость полученного гидроксида в щелочах.

В щелочах растворяются гидроксиды, проявляющие амфотерные свойства (гидроксиды бериллия, цинка, олова(II), алюминия, хрома(III) и т.д.).

Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей складывается из двух этапов. На первом металл реагирует с водой:



На втором этапе амфотерный гидроксид (оксид) реагирует со щелочью:



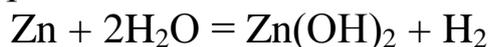
Суммарное уравнение: $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} + \text{ROH} \rightarrow \text{R}_a[\text{Me}(\text{OH})_b] + \text{H}_2$.

ПРИМЕР 8. Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системе *ЦИНК И РАСТВОР ГИДРОКСИДА НАТРИЯ*. Проанализируйте практическую возможность взаимодействия в

стандартных условиях, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция практически возможна, составьте уравнение реакции.

РЕШЕНИЕ.

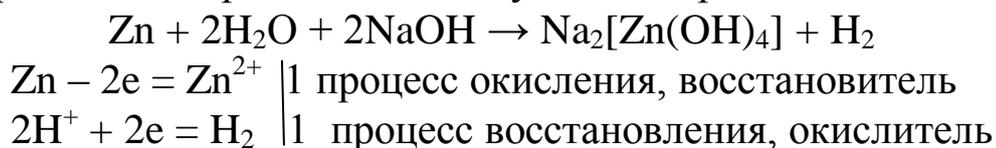
В водных растворах щелочей окислительным действием обладают молекулы воды. Данная реакция термодинамически разрешима, т.к. $E^0 > 0$ (см. пример 5):



Образовавшийся гидроксид цинка амфотерный, следовательно, взаимодействует со щелочью, т.е. практически реакция осуществима.



Суммарно процесс взаимодействия цинка с раствором гидроксида натрия можно представить следующим образом:



ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дайте понятие степени окисления?
2. Как определить степени окисления для элементов, входящих в состав молекул или сложных ионов? Приведите примеры.
3. Какие реакции относятся к окислительно-восстановительным реакциям?
4. Дайте понятие процессов окисления и восстановления. Приведите примеры.
5. Что называется окислителем? Какие элементы или их соединения к ним относятся?
6. Что называется восстановителем? Какие элементы или их соединения к ним относятся?
7. Что такое окислительно-восстановительная двойственность.
8. Что происходит с окислителем и восстановителем во время окислительно-восстановительных процессов?
9. Какие окислительно-восстановительные реакции можно отнести к реакциям межмолекулярного окисления-восстановления? Приведите примеры.

10. Какие окислительно-восстановительные реакции можно отнести к реакциям внутримолекулярного окисления-восстановления? Приведите примеры.
11. Какие окислительно-восстановительные реакции относятся к реакциям диспропорционирования? Приведите примеры.
12. Какой баланс должен выдерживаться в окислительно-восстановительных реакциях? Как это достигается?
13. Дайте понятие методу электронных уравнений.
14. Дайте понятие методу электронно-ионных уравнений.
15. Как рассчитывается эквивалентная масса окислителя и восстановителя?
16. Какие свойства проявляют свободные металлы в окислительно-восстановительных реакциях?
17. Какая величина служит количественной характеристикой восстановительной активности металла в водном растворе?
18. Какие выводы о восстановительной активности металла позволяет сделать его положение в ряду напряжений металлов?
19. Как определить термодинамическую возможность осуществления окислительно-восстановительной реакции в растворе в заданном направлении (при стандартных условиях)?
20. Что представляет собой явление пассивации металла? За счет чего она может произойти в агрессивном растворе?
21. Чем отличаются «кислоты-неокислители» и «кислот-окислители»?
22. Особенности взаимодействия металлов с водными растворами щелочей.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Влияние pH среды на окислительно-восстановительные реакции

В три пробирки налейте по 3мл раствора перманганата калия KMnO_4 . В первую пробирку прилейте 2мл 1М раствора серной кислоты, во вторую – 2мл воды, в третью – 2мл 2М раствора гидроксида калия. В каждую пробирку добавьте по 3мл раствора сульфита натрия Na_2SO_3 . Запишите наблюдения, составьте уравнения соответствующих окислительно-восстановительных реакций и объясните результаты опыта.

Учтите, что фиолетовая окраска характерна для ионов MnO_4^- , слабо-розовая – для ионов Mn^{2+} , зеленая – для ионов MnO_4^{2-} , бурый цвет имеют осадки MnO_2 и $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства нитрит – иона NO_2^-

К подкисленному раствору иодида калия KI (**опыт проводить под тягой!**) добавьте несколько капель раствора нитрита натрия NaNO_2 и несколько капель раствора крахмала. Что наблюдаете?

К подкисленному раствору перманганата калия KMnO_4 добавьте до обесцвечивания раствор нитрита натрия. Запишите наблюдения.

Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций. Объясните, какова функция NaNO_2 в опытах 1 и 2.

Опыт 3. Взаимодействие железа с кислотами

Налейте в четыре пробирки по пять капель кислот: 2М HCl , 1М H_2SO_4 , концентрированной H_2SO_4 , 2М HNO_3 . В каждую пробирку внесите кусочек железной стружки.

Пробирку с концентрированной серной кислотой нагрейте. Затем добавьте во все растворы по капле 0,01М раствора роданид калия (KNCS) или аммония (NH_4NCS), которые образуют с ионами железа (III) соль $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, окрашенную в красный цвет. В каких пробирках образовались ионы Fe^{3+} ?

Роданид ион является качественным реагентом на ионы Fe^{3+} . Аналитическим признаком служит появление кроваво-красного окрашивания.

Напишите уравнения реакций растворения железа в различных кислотах.

Опыт 4. Восстановительные свойства меди

В три пробирки внесите по кусочку меди и по 5 – 6 капель 1М растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью азотной. **(опыт проводить под тягой!).**

Во всех ли пробирках появилось голубое окрашивание, характерное для ионов меди Cu^{2+} ? Напишите уравнения реакций взаимодействия меди с азотной кислотой, принимая во внимание, что азотная кислота восстановилась преимущественно до оксида азота NO.

Слейте разбавленные кислоты, оставив в пробирках кусочки меди. Ополосните пробирки и внесите в них по 5 – 6 капель концентрированных растворов тех же кислот **(опыт проводить под тягой!).** Проследите сначала при комнатной температуре, потом при осторожном нагревании, во всех ли пробирках протекает реакция. Напишите уравнения протекающих реакций.

Обратите внимание на запах диоксида серы SO_2 и на окраску диоксида азота NO_2 .

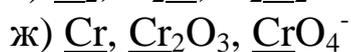
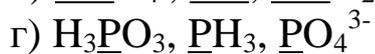
Опыт 5. Растворение цинка в кислотах и щелочах

Поместите в пробирку 4 – 5 капель 2М раствора серной кислоты, добавьте один микрошпатель цинковой пыли и подогрейте. Какой газ выделяется? Тоже проделайте с концентрированной серной кислотой. Какой газ выделяется?

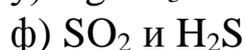
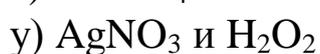
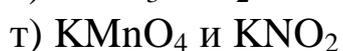
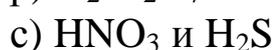
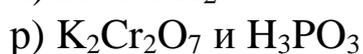
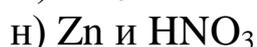
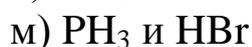
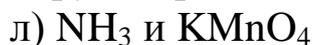
Проверьте растворимость цинка в 2М растворах соляной кислоты и едкой щелочи. Напишите уравнения всех проделанных реакций и объясните результаты опыта.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1.1. Исходя из степени окисления подчеркнутого элемента, определите, какое соединение является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.



1.2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами, приведенными ниже? Почему? Ответ мотивируйте, рассмотрев степень окисления подчеркнутых элементов.



2. Пользуясь методом электронного баланса (или методом полуреакций), расставьте коэффициенты в данном уравнении реакции. Укажите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем. Рассчитайте эквивалентную массу окислителя.

Окислительно-восстановительная реакция выражается схемой



- в) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
 г) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 д) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 е) $\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 ж) $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 з) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 и) $\text{KMnO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KBr}$
 к) $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 л) $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 м) $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 н) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 о) $\text{Au} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 п) $\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 р) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
 с) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 т) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 у) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 ф) $\text{As} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3. Оцените термодинамическую возможность взаимодействия в системах, приведенных ниже. Ответ подтвердите расчетом ЭДС.

Проанализируйте практическую возможность этого взаимодействия, учитывая растворимость продукта реакции. Если реакция протекает, составьте уравнение, используя метод полуреакций:

- а) алюминий в серной кислоте (конц.) и цинк в растворе NaOH;
 б) цинк в серной кислоте (конц.) и алюминий в растворе NaOH;
 в) медь в азотной кислоте (конц.) и олово в растворе KOH;
 г) висмут в азотной кислоте (конц.) и цинк в растворе KOH;
 д) магний в серной кислоте (конц.) и медь в растворе NaOH;
 е) медь в разбавленной азотной кислоте и олово в растворе NaOH;
 ж) медь в серной кислоте (конц.) и галлий в растворе KOH;
 з) магний в разбавленной азотной кислоте и хром в растворе NaOH;
 и) цинк в серной кислоте (конц.) и бериллий в растворе KOH;
 к) висмут в серной кислоте (конц.) и золото в растворе NaOH;
 л) цинк в разбавленной серной кислоте и хром в растворе KOH;
 м) медь в соляной кислоте (конц.) и алюминий в растворе NaOH;

- н) кобальт в азотной кислоте(разбав.) и серебро в растворе КОН;
- о) марганец в серной кислоте (конц.) и галлий в растворе КОН;
- п) висмут в азотной кислоте (конц.) и медь в растворе NaOH;
- р) кобальт в азотной кислоте (конц.) и цинк в растворе NaOH;
- с) цинк в азотной кислоте (конц.) и алюминий в растворе КОН;
- т) марганец в соляной кислоте (конц.) и олово в растворе КОН;
- у) медь в азотной кислоте (конц.) и галлий в растворе NaOH;
- ф) магний в разбавленной серной кислоте и бериллий в растворе КОН.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .
2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .
3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

Стандартные потенциалы металлических электродов

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e = Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e = Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e = V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e = Cr	-0,913
Zn²⁺/Zn	Zn²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e = Fe	-0,036
H⁺/H₂	H⁺ + e = 1/2H₂	+0,000
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e = Bi	+0,215
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e = Pd	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e = Pt	+1,190
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e = Au	+1,691

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Полуреакция	Потенциал, В
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,800
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,870
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,960
$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,116
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,240
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,149
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,170
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,200
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,311
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,357
$\text{Br}_2 (\text{p-p}) + 2\text{e} = 2 \text{Br}^-$	+1,087
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,520
$\text{Cl}_2 (\text{вод}) + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,395
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,360
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,450
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{Cl}_2 (\text{вод}) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,463
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,510
$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,560
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,600
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,125
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0,165
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,449
$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$	0,201
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,560
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,240

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
« 09 » 09 2021 г.



РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и для
самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01

Курск - 2021

УДК 546

Составители: Е.А. Фатьянова, И.В. Савенкова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

Равновесия в растворах электролитов: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 34с. – Библиогр.: с. 33.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.

Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
.	
Электролитическая диссоциация. Слабые и сильные электролит	5
.	
Реакции ионного обмена	9
.	
Ионное произведение воды. Водородный показатель среды	12
.	
Гидролиз солей	15
.	
Вопросы для самопроверки	23
.	
Лабораторная работа	24
.	
Индивидуальные задания	27
.	
Список рекомендуемой литературы	33
Приложение	34
.	

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Равновесия в растворах электролитов» и выполнения самостоятельной работы по теме студентами специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства. Методические указания содержат описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки.

Цель данных методических указаний – помочь студентам изучить основные положения теории электролитической диссоциации, характер диссоциации воды, кислот, оснований, солей в воде, понятие степень и константа диссоциации электролитов, понятие ионного произведения воды, водородного показателя среды, механизм процесса гидролиза, освоить понятие степени и константы гидролиза, факторы, влияющие на смещение равновесия реакций гидролиза солей.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Равновесия в растворах электролитов». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. СЛАБЫЕ И СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Большинство химических реакций протекают в растворах. Наиболее универсальным растворителем является вода, что объясняется её уникальными физико-химическими свойствами, большой химической активностью и доступностью.

При растворении в воде, как в одном из полярных растворителей, вещества претерпевают значительные изменения, в ряде случаев это проявляется в электрической проводимости.

Химически чистая вода практически не проводит электрический ток. Водные растворы большинства органических соединений (спиртов, альдегидов, кетонов, углеводов) также не проводят ток. Растворы же большинства неорганических соединений (солей, кислот, оснований) электропроводны.

Вещества придают раствору электропроводимость, если они состоят из ионов или из молекул, способных при растворении распадаться на ионы. Такие соединения называются *электролитами*. Вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток, называются *неэлектролитами*.

Проводимость электролитов определяется подвижностью ионов и принципиально отличается от проводимости металлов. Электролиты считаются проводниками второго рода.

Процесс распада вещества на ионы называют *электролитической диссоциацией*. При растворении электролита диполи воды за счёт ориентационного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или к ионам растворяемого вещества. Полярные молекулы в силовом поле окружающих их диполей растворителя поляризуются, и вследствие сильного смещения связывающих электронов связь становится ионной. Происходит ионизация молекулы, а затем диссоциация с образованием свободных ионов. Подготовительным этапом электролитической диссоциации является сольватация вещества – взаимодействие частиц растворителя с растворяющимся веществом. Если растворителем является вода, процесс сольватации называется гидратацией.

В результате диссоциации образуются катионы (положительно заряженные ионы) и анионы (отрицательно заряженные ионы), сум-

марный заряд которых равен нулю. Каждый ион в водном растворе окружён гидратной оболочкой, состоящей из молекул воды, чтобы показать её наличие в уравнение вводят аq: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$. Однако для удобства в уравнении воду можно не указывать: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Сильные электролиты диссоциируют полностью и в растворе находятся в виде ионов. Процесс диссоциации сильного электролита принято считать необратимым.

ПРИМЕР 1.

Определите концентрацию OH^- в 0,05 М растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

РЕШЕНИЕ.

Составляем уравнение диссоциации $\text{Ba}(\text{OH})_2$:



Согласно уравнению реакции,

из 1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуется 2 моль OH^- ,

тогда из 0,05 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуется x моль OH^- .

$$x = \frac{0,05 \text{ моль} \cdot 2 \text{ моль}}{1 \text{ моль}} = 0,1 \text{ моль}$$

Вещества, диссоциирующие незначительно, являются слабыми электролитами, и в растворах в основном представлены молекулами и только частично ионами.

Сила электролита, его способность распадаться на ионы, может быть охарактеризована при помощи *степени диссоциации* (α). Эта величина показывает отношение молярной концентрации продиссоциировавших молекул ($C_{\text{д}}$) к исходной молярной концентрации растворённых молекул (C_0).

$$\alpha = \frac{C_{\text{д}}}{C_0}$$

(1)

Степень диссоциации может быть выражена в долях или процентах.

Степень диссоциации сильных электролитов принимает значения от 100% до 33%, при $\alpha < 3\%$ электролиты – слабые, при значениях α от 3% до 33% - средней силы.

К сильным электролитам относятся растворимые основания, кроме гидроксида аммония, соли, некоторые кислоты (например, HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO_4 , HClO_3 , KMnO_4 , H_2SeO_4 и т.д.). Слабыми электролитами являются трудно растворимые основания, NH_4OH , некоторые кислоты (например, H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SO_4 , H_2SiO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HOCl , HF , HCN и т.д.). Ортофосфорная кислота H_3PO_4 является средним по степени диссоциации электролитом.

Степень диссоциации электролита зависит и от природы растворителя. Одно и то же вещество в зависимости от растворителя может быть и сильным электролитом, и слабым электролитом, и неэлектролитом. Например, HBr в воде проявляет свойства сильного электролита, а в 100% уксусной кислоте становится электролитом слабым.

В растворах слабых и средних по силе электролитов устанавливается равновесие между образующимися ионами и недиссоциировавшими молекулами, например, $\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$. В виду обратимости диссоциация таких электролитов подчиняется принципу Ле-Шателье. Одним из способов повышения диссоциации слабого электролита является разбавление раствора. Уменьшение степени диссоциации может быть вызвано добавлением в раствор электролита одноимённых ионов. Так, при добавлении к раствору уксусной кислоты её соли (например, ацетата натрия), повышается концентрация ацетат-ионов и равновесие процесса $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ смещается влево. Уксусная кислота будет находиться в растворе преимущественно в виде молекул.

Равновесие реакции диссоциации слабых электролитов характеризуется константой равновесия – *константой диссоциации* (K_d):

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (2)$$

где $[\text{H}^+]$, $[\text{NO}_2^-]$ – равновесные концентрации ионов, моль/л;

$[\text{HNO}_2]$ – равновесная концентрация недиссоциировавших молекул, моль/л.

Электролит считается сильным, если $K_d > 10^{-2}$.

Значение константы диссоциации не зависит от концентрации электролита, а зависит от его природы и температуры. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов приведены в приложении.

Таким образом, диссоциирующая способность слабого электролита описывается двумя величинами – степенью и константой диссоциации. Две эти характеристики связаны законом разбавления, установленным В. Оствальдом (1888г.): *степень диссоциации слабого электролита увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.*

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha} \quad (3)$$

где C_0 – молярная концентрация раствора.

Если $\alpha < 0,01$, то для расчётов можно использовать приближённое соотношение $K_{\text{д}} = \alpha^2 \cdot C_0$. (4)

ПРИМЕР 2.

Определите концентрацию ионов OH^- в 0,01 М растворе гидроксида аммония ($K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$).

РЕШЕНИЕ.

Решение 1. Используя закон разбавления, находим степень диссоциации NH_4OH .

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_0}}; \quad \alpha = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 0,042$$

Находим концентрацию диссоциировавших частиц.

$$\alpha = \frac{C_{\text{д}}}{C_0}; \quad C_{\text{д}} = \alpha \cdot C_0; \quad C_{\text{д}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

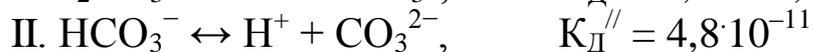
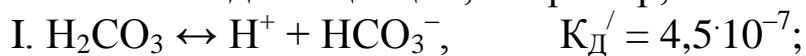
Согласно уравнению реакции $C(\text{OH}^-) = C_{\text{д}} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Решение 2. Концентрацию ионов OH^- также можно вычислить, пользуясь соотношением $C(\text{OH}^-) = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_0}$ (5);

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

В случае наличия в молекуле двух или более связей, которые ионизируются с последующей диссоциацией, процесс распада на

ионы протекает ступенчато и для каждой ступени определяется значение константы диссоциации, например,



При этом константа диссоциации для каждой последующей стадии всегда меньше, чем для предыдущей, т.к. увеличение заряда диссоциирующей частицы затрудняет выход из неё иона с противоположным зарядом.

Сильные многоосновные кислоты и многокислотные щёлочи диссоциируют по I ступени как сильные электролиты, а по II ступени – как электролиты средней силы.

РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Наличие зарядов на частицах вещества (ионах) придают им высокую химическую активность. При смешивании растворов различных электролитов находящиеся в них ионы противоположного заряда могут ассоциировать в молекулы, комплексы или кристаллы нового вещества. Реакции, заключающиеся в обмене ионами между различными электролитами, называются *реакциями ионного обмена*, например,



Отличительной чертой обменных реакций является сохранение элементами всех веществ степеней окисления. Эти реакции протекают с высокими скоростями.

При обменных взаимодействиях в растворах электролитов равновесие смещается в сторону образования трудно растворимых, газообразных или малодиссоциирующих веществ. Такие реакции протекают практически до конца.

В тех случаях, когда слабые электролиты (или малорастворимые вещества) имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие реакции смещается в сторону образования наименее диссоциированных (растворимых) веществ.

Так, при взаимодействии слабой кислоты CH_3COOH и сильного основания KOH : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$ - в реакции участвуют два слабых электролита - CH_3COOH и H_2O . При этом равновесие оказывается сильно смещенным в сторону образования более слабого электролита – воды, константа диссоциации ее ($1,8 \cdot 10^{-16}$) значительно меньше константы диссоциации уксусной кислоты ($1,8 \cdot 10^{-5}$). Однако до конца такая реакция протекать не будет.

Сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их в форме ионно-молекулярных уравнений. В таких уравнениях слабые электролиты, мало растворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а находящиеся в растворе сильные электролиты – в виде составляющих их ионов. Различают полное и сокращённое ионно-молекулярные уравнения. В первом указаны ионы и молекулы всех участвующих в реакции веществ, во втором частицы, образующие слабо диссоциирующее вещество. Например, реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ выражается соответствующими полным $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$. Сократив из него формулы одинаковых ионов, получаем сокращённое ионно-молекулярное уравнение: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

При составлении ионно-молекулярных уравнений следует учитывать, что трудно растворимыми веществами и слабыми электролитами могут быть как продукты реакции, так и реагенты.

ПРИМЕР 3

Составьте уравнения реакций (в молекулярной и ионно-молекулярной формах), происходящих в растворах между веществами:

- а) CaCO_3 и HCl ;
- б) NaNO_2 и H_2SO_4 ;
- в) BaCl_2 и K_2SO_4 .

Объясните для каждого случая, образование какого вещества обуславливает протекание реакции.

РЕШЕНИЕ.

Составляем уравнения реакций в молекулярной форме.

- а) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$;
 б) $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2$;
 в) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{KCl}$.

При составлении уравнений в ионно-молекулярной полной форме следует придерживаться правила: сильные и растворимые электролиты указывают в виде ионов – продуктов их диссоциации, а газообразные, трудно растворимые вещества, слабые электролиты - в молекулярной форме. После чего, сократив из уравнения формулы одинаковых ионов, получаем сокращённое ионно-молекулярное уравнение.

Учитывая трудно растворимые, газообразные или малодиссоциирующие вещества (CO_2 – газ, H_2O , HNO_2 – слабые электролиты, BaSO_4 – трудно растворимое соединение) в реакциях, составляем уравнения реакций в полной и сокращённой ионно-молекулярных формах.

- а) $\underline{\text{Ca}^{2+}} + \underline{\text{CO}_3^{2-}} + 2\text{H}^+ + \underline{2\text{Cl}^-} = \underline{\text{Ca}^{2+}} + \underline{2\text{Cl}^-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
 б) $\underline{2\text{Na}^+} + 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \underline{\text{SO}_4^{2-}} = \underline{2\text{Na}^+} + \underline{\text{SO}_4^{2-}} + 2\text{HNO}_2$
 $2\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- = 2\text{HNO}_2$ или $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- = \text{HNO}_2$
 в) $\text{Ba}^{2+} + \underline{2\text{Cl}^-} + \underline{2\text{K}^+} + \underline{\text{SO}_4^{2-}} = \text{BaSO}_4\downarrow + \underline{2\text{K}^+} + \underline{2\text{Cl}^-}$
 $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$

Протекание приведённых реакций практически до конца обусловлено образованием трудно растворимого (BaSO_4), газообразного (CO_2), малодиссоциирующих веществ (H_2O , HNO_2).

ПРИМЕР 4

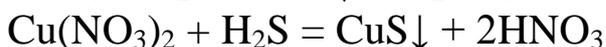
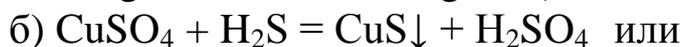
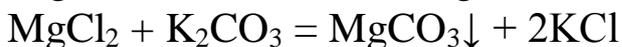
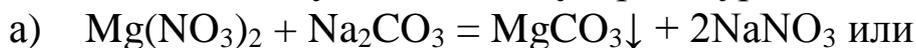
Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения.

- а) $\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3\downarrow$;
 б) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS}\downarrow + 2\text{H}^+$.

РЕШЕНИЕ

Для составления уравнения реакции ионного обмена в молекулярной форме необходимо каждому иону из сокращённого ионно-молекулярного уравнения подобрать противоположный по знаку ион, с которым он составлял бы сильный и растворимый электролит.

Приведённым ионно-молекулярным уравнениям могут соответствовать следующие молекулярные уравнения:



ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ

Тщательно очищенная от посторонних примесей вода обладает незначительной электрической проводимостью. Это может быть объяснено тем, что молекулы воды частично распадаются на ионы, т.е. H_2O является слабым электролитом. Процесс диссоциации воды протекает согласно следующей схеме



или упрощенно



Составим константу диссоциации воды, применяя закон действующих масс:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (6)$$

где $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации.

Поскольку на ионы диссоциирует небольшая часть молекул воды (распадается лишь одна из примерно 10^8 молекул), то ее концентрацию можно считать неизменной и постоянной. Обозначая $K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ через $K_{\text{в}}$, получаем:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad (7)$$

где $K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды.

Ионное произведение воды показывает, чему равно произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде.

Значение $K_{\text{в}}$ зависит только от температуры. Установлено, что при 22°C ионное произведение воды $K_{\text{в}} = 10^{-14}$.

Так как в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- в воде одинаковы, то их можно определить

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_B} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- - носителями основных свойств. Поэтому, раствор будет нейтральным, когда $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л; кислотным, когда $C_{\text{H}^+} > C_{\text{OH}^-} > 10^{-7}$ моль/л, и основным, когда $C_{\text{H}^+} < C_{\text{OH}^-} < 10^{-7}$ моль/л.

При изменении кислотности раствора ионное произведение воды остается постоянным: при подкислении раствора повышается концентрация ионов водорода, но во столько же раз уменьшается концентрация гидроксил-ионов; при подщелачивании раствора возрастает концентрация гидроксильных ионов, но соответственно уменьшается концентрация ионов водорода.

Зная концентрацию ионов водорода, легко найти концентрацию гидроксид-ионов, и наоборот.

ПРИМЕР 5. Определить концентрацию ионов водорода, если концентрация гидроксид-ионов равна 10^{-9} моль/л.

РЕШЕНИЕ. Используя формулу (7), имеем $[\text{H}^+] = K_B / [\text{OH}^-]$.
 $[\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-9} = 10^{-5}$ моль/л.

Оперировать числами с отрицательным показателем степени неудобно, поэтому введена особая единица измерения концентрации ионов водорода, называемая водородным показателем и обозначаемая рН.

Водородным показателем рН называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе.

$$\text{pH} = - \lg [\text{H}^+] \quad (8)$$

Водородный показатель определяет характер реакции раствора. При 22°C в нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в кислой среде $\text{pH} < 7$ и в щелочной среде $\text{pH} > 7$.

Аналогично отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов называется гидроксильным показателем и обозначается рОН.

$$\text{pOH} = - \lg [\text{OH}^-] \quad (9)$$

При 22°C в нейтральной среде $\text{pOH} = 7$, в кислой среде $\text{pOH} > 7$ и в щелочной среде $\text{pOH} < 7$.

Из выше сказанного следует, что с увеличением кислотности раствора значение рН уменьшается, значение рОН возрастает, а их сумма всегда равна 14.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (10)$$

Зная рН среды, можно легко рассчитать рОН среды, и наоборот.

ПРИМЕР 6. Рассчитать рН раствора и определить характер среды, если рОН = 8.

РЕШЕНИЕ. Используя формулу (10), получаем рН = 14 – рОН, рН = 14 – 8 = 6.

Так как рН < 7, следовательно, раствор имеет кислую среду.

ПРИМЕР 7. Рассчитайте рН 0,01 М раствора NH₄OH при 25⁰С.

РЕШЕНИЕ. Гидроксид аммония – слабый электролит и диссоциирует обратимо: NH₄OH ↔ NH₄⁺ + OH⁻.

Значение K_д находим в приложении; K_д (NH₄OH) = 1,8·10⁻⁵.

Равновесную концентрацию ионов OH⁻ находим из формулы (4)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d \cdot C_0} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

По формуле (9) определяем гидроксильный показатель

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg [4,24 \cdot 10^{-4}] = 3,37.$$

Используя формулу (10), определим рН раствора:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,37 = 10,63.$$

Водородный показатель имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, так как ионы H⁺ и OH⁻ непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Кроме того, эти ионы являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина рН может служить критерием силы кислоты и основания. В ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой молярной концентрации концентрация ионов водорода выше (рН ниже). Для оснований подобная зависимость имеет обратный характер.

С определением кислотности среды приходится иметь дело на химических предприятиях и в химических лабораториях; в конди-

терском и хлебопекарном производстве. Существенно влияние на урожайность оказывает рН почвы, на экологию водоема – рН воды.

Способы определения рН среды

Химическим путем рН раствора можно определить при помощи кислотно-основных индикаторов.

Кислотно-основные индикаторы – органические вещества, окраска которых зависит от кислотности среды.

Наиболее распространенными индикаторами являются лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин. Лакмус в кислой среде окрашивается в красный цвет, в щелочной – в синий. Фенолфталеин в кислой среде - бесцветный, в щелочной окрашивается в малиновый цвет. Метиловый оранжевый в кислой среде окрашивается в красный цвет, а в щелочной – в желтый.

В лабораторной практике часто смешивают ряд индикаторов, подобранных таким образом, чтобы цвет смеси изменялся в широких пределах значений рН. С их помощью можно определить рН раствора с точностью до единицы. Эти смеси называют *универсальными индикаторами*.

Имеются специальные приборы – рН–метры, с помощью которых можно определить рН растворов в диапазоне от 0 до 14 с точностью до 0,01 единицы рН.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

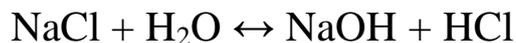
При растворении некоторых солей в воде нарушается равновесие процесса диссоциации воды и, соответственно, изменяется рН среды. Это объясняется тем, что соли реагируют с водой.

Гидролиз солей – химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых солей или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением рН среды.

Рассмотрим процесс гидролиза в зависимости от природы оснований и кислот, образующих соль.

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями (NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ и др.).

Допустим, что при взаимодействии хлорида натрия с водой происходит реакция гидролиза с образованием кислоты и основания:



Для правильного представления о характере этого взаимодействия запишем уравнение реакции в ионном виде, учитывая, что единственным слабодиссоциирующим соединением в этой системе является вода: $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

При сокращении одинаковых ионов в левой и правой частях уравнения остается уравнение диссоциации воды:



Как видно, в растворе нет избыточных ионов H^+ или OH^- по сравнению с их содержанием в воде. Кроме того, никаких других слабодиссоциирующих или труднорастворимых соединений не образуется. Отсюда делаем вывод, что ***соли, образованные сильными кислотами и основаниями гидролизу не подвергаются, а реакция растворов этих солей такая же, как и в воде, нейтральная (pH=7).***

При составлении ионно-молекулярных уравнений реакций гидролиза необходимо:

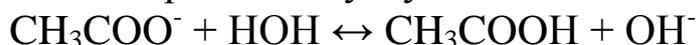
- 1) записать уравнение диссоциации соли;
- 2) определить природу катиона и аниона (найти катион слабого основания или анион слабой кислоты);
- 3) записать ионно-молекулярное уравнение реакции, учитывая, что вода - слабый электролит- и что сумма зарядов должна быть одинаковой в обеих частях уравнения.

Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием (Na₂CO₃, K₂S, CH₃COONa и др.)

Рассмотрим реакцию гидролиза ацетата натрия. Эта соль в растворе распадается на ионы: $\text{CH}_3\text{COONa} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$; Na^+ -катион сильного основания, CH_3COO^- - анион слабой кислоты.

Катионы Na^+ не могут связывать ионы воды, так как NaOH – сильное основание - полностью распадается на ионы. Анионы сла-

бой уксусной кислоты CH_3COO^- связывают ионы водорода с образованием малодиссоциированной уксусной кислоты:



Видно, что в результате гидролиза CH_3COONa в растворе образовался избыток гидроксид-ионов, и реакция среды стала щелочной ($\text{pH} > 7$).

Таким образом можно сделать вывод, что *соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием гидролизуются по аниону (An^{n-}). При этом анионы соли связывают ионы H^+ , а в растворе накапливаются ионы OH^- , что обуславливает щелочную среду ($\text{pH} > 7$):*

$\text{An}^{n-} + \text{HON} \leftrightarrow \text{HAn}^{(n-1)-} + \text{OH}^-$, (при $n=1$ образуется HAn – слабая кислота).

Гидролиз солей, образованных двух- и трехосновными слабыми кислотами и сильными основаниями, протекает ступенчато

Рассмотрим гидролиз сульфида калия. K_2S диссоциирует в растворе:



K^+ - катион сильного основания, S^{2-} - анион слабой кислоты.

Катионы калия не принимают участия в реакции гидролиза, взаимодействуют с водой только анионы слабой сероводородной кислоты. В данной реакции по первой ступени происходит образование слабодиссоциирующих ионов HS^- , по второй ступени – образование слабой кислоты H_2S :



Образующиеся по первой ступени гидролиза ионы OH^- значительно снижают вероятность гидролиза по следующей ступени. В результате практическое значение обычно имеет процесс, идущий только по первой ступени, которым, как правило, и ограничиваются при оценке гидролиза солей в обычных условиях.

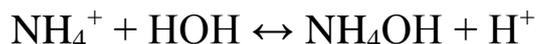
***Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием
(FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl и др.)***

Рассмотрим реакцию гидролиза хлорида аммония. Эта соль в растворе диссоциирует на ионы:



Cl^- - анион сильной кислоты, NH_4^+ - катион слабого основания.

Хлорид-ионы не принимают участия в реакции гидролиза, так как не могут связывать ионы водорода: соляная кислота - сильный электролит. С водой взаимодействуют только ионы аммония, при этом образуется малодиссоциирующее основание – гидроксид аммония:



В растворе образуется избыток ионов H^+ и среда становится кислой ($\text{pH} < 7$).

Таким образом, *соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием гидролизуются по катиону (Kat^{n+}). При этом катионы соли связывают ионы OH^- , а в растворе накапливаются ионы H^+ , что обуславливает кислую среду раствора ($\text{pH} < 7$):* $\text{Kat}^{n+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{KatOH}^{(n-1)+} + \text{H}^+$, (при $n=1$ образуется KatOH – слабое основание).

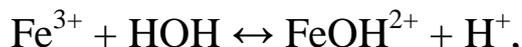
Гидролиз солей, образованных слабыми двух- и трехкислотными основаниями и сильными кислотами протекает ступенчато.

Например, рассмотрим гидролиз хлорида железа (III). В растворе эта соль распадается на ионы:

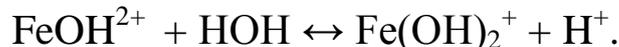


Fe^{3+} - катион слабого основания, Cl^- - анион сильной кислоты.

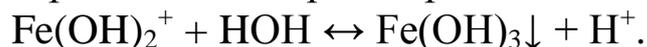
Так как ионы хлора в реакции гидролиза не участвуют, ионно-молекулярное уравнение гидролиза хлорида железа (III) по первой ступени имеет вид



а по второй –



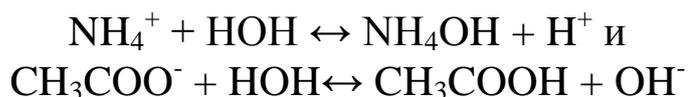
Третья стадия – реакция полного гидролиза хлорида железа (III) – протекает только при кипячении раствора:



***Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием
($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Al_2S_3 и др.)***

Рассмотрим этот случай на примере соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, в растворе которой каждый из ионов подвергается гидролизу:





Оба процесса усиливают друг друга за счет практически необратимого связывания ионов H^+ и OH^- ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$); одновременно протекает гидролиз и по катиону, и по аниону:



Если константы диссоциации основания и кислоты близки по значению, то реакция раствора остается практически нейтральной, если же они различаются на несколько порядков, то среда может быть слабокислой или слабощелочной – в зависимости от силы кислоты и основания.

Для определения реакции среды соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ найдем в приложении значения констант диссоциации соответствующих слабого основания и слабой кислоты: $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Так как $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH})$, то характер среды – нейтральный ($\text{pH} = 7$).

Так как гидролиз солей – процесс обратимый, то для его описания можно использовать принцип Ле-Шателье. Гидролиз солей можно усилить, то есть сместить химическое равновесие процесса гидролиза вправо:

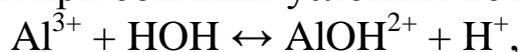
- 1) разбавлением раствора соли (увеличением концентрации молекул воды);
- 2) нагреванием раствора, т.к. сам процесс гидролиза является эндотермическим. С повышением температуры увеличивается ионное произведение воды, а следовательно, увеличивается и концентрация ионов H^+ и OH^- , что приводит к усилению гидролиза;
- 3) уменьшением концентрации продукта гидролиза (см. пример 8);
- 4) связыванием одного из продуктов гидролиза в труднорастворимое соединение или удалением одного из продуктов гидролиза (например, в виде газа) (см. пример 8).

Гидролиз можно подавить путем:

- 1) увеличения концентрации растворенного вещества;
- 2) охлаждения раствора;
- 3) введения в раствор одного из продуктов гидролиза (см. пример 8).

ПРИМЕР 8. Опишите поведение в воде соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ рассмотрите равновесие в ее растворе при добавлении следующих веществ: а) HNO_3 , б) NaOH , и) K_2SO_3 . Дайте мотивированный ответ на вопрос: в каких случаях гидролиз нитрата алюминия усилится? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей и укажите рН их растворов.

РЕШЕНИЕ. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуеться по катиону. Т.к Al^{3+} - многозарядный катион, имеет место ступенчатый гидролиз с преимущественным протеканием при обычных условиях по первой ступени:



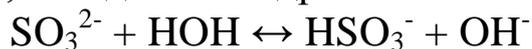
В растворе накапливаются ионы H^+ , поэтому раствор имеет кислую среду ($\text{pH} < 7$).

Рассмотрим равновесие в растворе данной соли при добавлении:

А) HNO_3 . При этом увеличивается концентрация ионов H^+ и равновесие смещается влево, т.е. гидролиз соли подавляется.

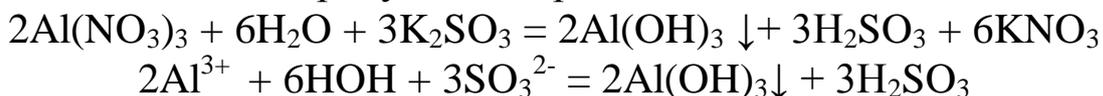
Б) NaOH . При этом ионы OH^- будут связывать имеющиеся в растворе ионы H^+ в малодиссоциирующие молекулы воды ($\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$) и равновесие гидролиза сместится вправо, в направлении образования продуктов гидролиза, т.е. гидролиз усилится.

В) K_2SO_3 . При этом, вследствие гидролиза этой соли по аниону:



в растворе накапливаются ионы OH^- , которые как в случае б), приводят к смещению равновесия гидролиза соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ вправо, т.е. к усилению ее гидролиза.

В этом случае наблюдается случай совместного гидролиза, с образованием конечных продуктов гидролиза обеих солей:



Количественная оценка процесса гидролиза

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза.

Степенью гидролиза β называется отношение концентрации гидролизованных молекул $C_{\text{гидр}}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита C_0 .

$$\beta = C_{\text{гидр}} / C_0. \quad (11)$$

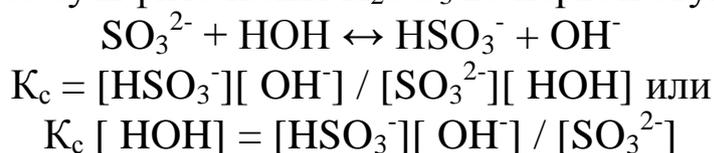
Степень гидролиза как правило невелика. Это объясняется тем, что один из участников процесса гидролиза – вода – является слабым электролитом и равновесие в системе сильно смещено в сторону исходных веществ. Степень гидролиза можно увеличить:

- 1) разбавлением раствора, что объясняется принципом Ле - Шателье;
- 2) нагреванием, т.к. при этом возрастает доля молекул, подвергшихся гидролизу.

Гидролиз, как любой обратимый процесс, количественно можно охарактеризовать константой равновесия .

Константа равновесия K_c показывает отношение произведения равновесных концентраций продуктов гидролиза к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степени, равной коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции гидролиза.

Например, напишем выражение константы равновесия для реакции гидролиза сульфита калия K_2SO_3 по первой ступени:



Обозначая $K_c [H_2O]$ через K_r , получаем

$$K_r = [HSO_3^-][OH^-] / [SO_3^{2-}], \quad (12)$$

где K_r – константа гидролиза.

Часто для расчетов константы гидролиза пользуются формулой:

$$K_r = K_B / K_D, \quad (13)$$

где K_B – ионное произведение воды;

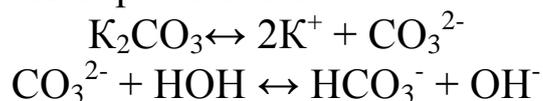
K_D - константа диссоциации слабого электролита, образующего соль, взятая по последней ступени (см. приложение).

Константа гидролиза K_2 показывает отношение ионного произведения воды к константе того слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания), по иону которого протекает гидролиз.

Чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем больше константа гидролиза соли.

ПРИМЕР 9. Рассчитать константу гидролиза карбоната калия по первой ступени. Написать уравнение гидролиза этой соли по первой ступени.

РЕШЕНИЕ. Карбонат калия K_2CO_3 , образован сильным основанием КОН и слабой кислотой H_2CO_3 . Следовательно, с водой будет взаимодействовать карбонат ион.



Константу гидролиза рассчитаем по формуле (13), зная, что $K_B = 10^{-14}$, а $K'_D(H_2CO_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$ (см. приложение).
 $K_T = 10^{-14} / 4,8 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{-4}$.

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$K_T = \frac{\beta^2 \cdot C_0}{1 - \beta} \quad (14)$$

где C_0 – молярная концентрация раствора (моль/л).

Этой формулой следует пользоваться, если соль образована слабой кислотой и слабым основанием. Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой или слабой кислотой и сильным основанием справедливо приближенное соотношение, когда $\beta \ll 1$:

$$K_T \approx \beta^2 \cdot C_0 \quad (15)$$

или

$$\beta = \sqrt{K_T / C_0} \quad (16)$$

Это соотношение позволяет количественно оценить степень гидролиза в растворах солей определенной концентрации.

ПРИМЕР 10. Рассчитать степень гидролиза в 0,1М растворе хлорида аммония.

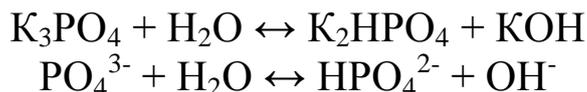
РЕШЕНИЕ. Найдем константу гидролиза по формуле (13), зная, что $K_B = 10^{-14}$, а $K_D(NH_4OH) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (см. приложение).
 $K_T = K_B / K_D = 10^{-14} / 1,79 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10}$.

Так как соль образована сильной кислотой и слабым основанием, то из формулы (16) выразим β :

$$\beta = \sqrt{K_r / C_0} = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-10} / 10^{-1}} = 7,4 \cdot 10^{-5}$$

ПРИМЕР 11. Определить рН 0,1 М раствора фосфата калия.

РЕШЕНИЕ. Будем считать, что гидролиз практически протекает по первой ступени:



Константа гидролиза по первой ступени определяется константой диссоциации образовавшейся слабой кислоты HPO_4^{2-} , т.е. третьей константой диссоциации фосфорной кислоты, значение которой берем из приложения. $K_d'''(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

Используя формулу (13), рассчитаем константу гидролиза:

$$K_r = K_b / K_d = 10^{-14} / (1,3 \cdot 10^{-12}) = 7,7 \cdot 10^{-3}$$

Найдем степень гидролиза по формуле (16): $\beta = \sqrt{K_r / C_0}$

$$\beta = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-3} / 0,1} = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

Определим концентрацию образовавшихся OH^- - ионов:

$$[\text{OH}^-] = \beta \cdot C_0; [\text{OH}^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3}, \text{ откуда } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-],$$

$$\text{pOH} = -\lg (2,8 \cdot 10^{-3}) = 2,55.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,55 = 11,45.$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие вещества относятся к группе электролитов? Механизм распада электролитов на ионы.

2. Диссоциация кислот, основания, солей (средних, основных, кислых, двойных). Ступенчатая диссоциация.

3. Степень и константа электролитической диссоциации. Зависимость их от различных факторов. Состояние сильных и слабых электролитов в растворах. Закон Оствальда.

4. Реакции обмена в растворах электролитов. Направление протекания реакций ионного обмена. Составление уравнений реакций обмена в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

5. Произведение растворимости. Условия, необходимые для образования осадка и его растворения.

6. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Понятие о водородном показателе среды (рН). Методы определения рН среды.

7. Гидролиз солей. Типичные случаи гидролиза солей. Механизм гидролиза солей разных групп: по катиону, по аниону, по катиону-аниону.

8. рН растворов солей различных типов.

9. Составление уравнений гидролиза солей в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

10. Понятия степени и константы гидролиза. Расчёт данных величин.

11. Влияние на равновесие реакции гидролиза внешних факторов (разбавления, температуры, рН среды).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Экспериментальное наблюдение электропроводности водных растворов веществ

В стакан с дистиллированной водой опустить угольные электроды, укрепленные на деревянной дощечке и подключенные в цепь последовательно с милливольтметром. Включите прибор в сеть. Отклоняется ли стрелка милливольтметра? Проводит ли дистиллированная вода электрический ток?

Таким же образом изучить электропроводность раствора сахара, 0,1н. растворов H_2SO_4 , KOH , NH_4OH , CH_3COOH . Обратите внимание, отклоняется ли стрелка милливольтметра и на сколько сильно это отклонение.

Смешайте растворы NH_4OH и CH_3COOH . Изучите их электропроводность.

Какие из испытанных веществ являются электролитами? По глубине отклонения стрелки милливольтметра отметьте сильные и слабые электролиты. Чем можно объяснить разные показания милливольтметра для растворов NH_4OH , CH_3COOH и их смеси? К сильным или слабым электролитам относится продукт, полученный при смешивании растворов NH_4OH и CH_3COOH ?

Оформите полученные данные в таблицу.

Вещество	Уравнения диссоциации	Показания милливольтметра

Составьте уравнения (в молекулярной и ионно-молекулярной формах) реакции, протекающей между NH_4OH и CH_3COOH при смешивании их растворов.

Сделайте общий вывод: сильными или слабыми электролитами являются кислоты? основания? соли? Чем измеряется сила электролита? Укажите условные значения степени и константы диссоциации для сильных, слабых и средней силы электролитов.

Опыт 2. Направление обменных ионных процессов в растворах электролитов

а) Образование малорастворимых веществ

В три пробирки внесите по 2—3 капли следующих растворов: в первую — хлорида железа (III) FeCl_3 , во вторую — силиката натрия Na_2SiO_3 , в третью — разбавленной серной кислоты H_2SO_4 . Добавьте в них по такому же количеству растворов: первую пробирку — гидроксида натрия, во вторую — соляной кислоты, в третью — хлорида бария. Наблюдайте в первом случае выпадение осадка гидроксида железа (III), во втором — метакремниевой кислоты, в третьем — сульфата бария.

Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения протекающих реакций, направленных в сторону образования малорастворимых веществ.

б) Образование слабых кислот и оснований

В две пробирки внесите по 5—7 капель: в первую — раствора ацетата натрия NaCH_3COO , во вторую — хлорида аммония. Добавьте в первую пробирку несколько капель серной кислоты (1:1), перемешайте раствор стеклянной палочкой и слегка подогрейте.

Определите по запаху, что реакция протекала в сторону образования слабой уксусной кислоты. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Во вторую пробирку добавьте 4 н. раствора щелочи и подогрейте раствор. Определите по запаху выделение аммиака. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное

уравнения реакции, протекающей в сторону образования слабого основания NH_4OH , и уравнение его распада на аммиак и воду.

в) Образование летучих продуктов реакции

Поместите в две пробирки по 5—7 капель раствора соды Na_2CO_3 . Проверьте наличие в растворе иона CO_3^{2-} , для чего в одну пробирку добавьте несколько капель хлорида кальция. Какое вещество выпало в осадок? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

Добавьте во вторую пробирку несколько капель серной кислоты (1:1) и наблюдайте выделение газа. Подогрейте слегка пробирку, дождитесь конца выделения газа и добавьте несколько капель раствора хлорида кальция. Почему не выпадает осадок CaCO_3 ? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции взаимодействия соды с серной кислотой.

Опыт 3. Определение характера среды растворов веществ, относящихся к различным группам электролитов

Определите с помощью универсального индикатора pH среды растворов: H_2SO_4 , HCl , NaOH , H_2O (дист.), Na_2CO_3 , FeCl_3 , FeSO_4 , CaCl_2 .

Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции диссоциации веществ, а также уравнения гидролиза солей (первая ступень) в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 4. Смещение равновесия реакции гидролиза соли при разбавлении раствора

Убедитесь в том, что концентрированный раствор ацетата свинца (II) прозрачен. В коническую колбу налейте 50 мл водопроводной воды, добавьте 1—2 капли концентрированного раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Наблюдайте образование осадка.

При оформлении результатов опыта:

1. Назовите гидролизующийся ион, составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции гидролиза и объясните, почему концентрированный раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ прозрачен.

2. Объясните, почему при разбавлении в колбе появился осадок. Составьте уравнение реакции образования осадка. Имеет ли отношение эта реакция к процессу гидролиза рассматриваемой соли?

3. Сделайте вывод о влиянии разбавления растворов гидролизующихся солей на гидролитическое равновесие.

Опыт 5. Смещение равновесия реакции гидролиза соли при изменении температуры

В пробирку внесите 5 — 6 мл раствора ацетата натрия CH_3COONa и 1-2 капли фенолфталеина. Содержимое пробирки разделите на 2 части, одну из них оставьте для сравнения, другую — нагрейте до кипения.

Сравните окраску индикатора в обеих пробирках. Дайте пробирке охладиться и снова сравните окраску индикатора в обеих пробирках. Опишите и поясните свои наблюдения.

Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции гидролиза соли, назвав предварительно гидролизующийся ион. Сделайте вывод о среде раствора и о влиянии температуры на гидролитическое равновесие.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1

Составьте уравнения реакций (в молекулярной и ионно-молекулярной формах), происходящих в растворах между указанными веществами, и укажите, образованием какого вещества обусловлено протекание каждой реакции. При составлении уравнений используйте справочные данные о растворимости и диссоциации веществ:

- | | |
|---|---|
| а) AgNO_3 и Na_2SO_4 ; | Na_2SO_3 и HCl ; |
| б) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 ; | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HCl ; |
| в) AgNO_3 и NaBr ; | $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2SO_4 ; |
| г) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaOH ; | KCN и HCl ; |
| д) CaCl_2 и AgNO_3 ; | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2SO_4 ; |
| е) MgCl_2 и Na_2CO_3 ; | ZnOHNO_3 и HNO_3 ; |
| ж) CrCl_3 и NH_4OH ; | FeS и HCl ; |
| з) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaOH ; | K_2S и HCl ; |
| и) FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; | $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 ; |
| к) CdCl_2 и H_2S ; | CH_3COONa и H_2SO_4 ; |
| л) AgNO_3 и BaCl_2 ; | K_2SO_3 и H_2SO_4 ; |

- | | |
|--|--|
| м) CuCl_2 и NaOH ; | NH_4OH и HCl ; |
| н) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и KOH ; | K_2CO_3 и HCl ; |
| о) CaCl_2 и Na_2CO_3 ; | $\text{Al}(\text{OH})_3$ и NaOH ; |
| п) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и KOH ; | KNO_2 и HCl ; |
| р) FeSO_4 и KOH ; | NaHCO_3 и HCl ; |
| с) K_2CO_3 и BaCl_2 ; | NaHCO_3 и NaOH ; |
| т) H_2SO_4 и NaOH ; | $\text{Be}(\text{OH})_2$ и KOH ; |
| у) AgNO_3 и NaJ ; | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NaOH ; |
| ф) FeCl_3 и KOH ; | ZnOHCl и HCl ; |

Задание 2

Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующим ионно-молекулярные уравнения:

- | | |
|--|---|
| а) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$; | $\text{Cr}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_2$; |
| б) $\text{Ag}^+ + \text{J}^- = \text{AgJ}$; | $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; |
| в) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; | $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}$; |
| г) $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{H}^+$; | $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}$; |
| д) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; | $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$; |
| е) $\text{H}^+ + \text{NO}_2^- = \text{HNO}_2$; | $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{FeSO}_3$; |
| ж) $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3$; | $3\text{Ni}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$; |
| з) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$; | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$; |
| и) $\text{ZnOH}^+ + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$; | $\text{H}^+ + \text{CN}^- = \text{HCN}$; |
| к) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{J}^- = \text{PbJ}_2$; | $\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3$; |
| л) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3$; | $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$; |
| м) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; | $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$; |
| н) $\text{MgOH}^+ + \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$; | $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$; |
| о) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; | $\text{ZnOH}^+ + \text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2$; |
| п) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$; | $\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$; |
| р) $\text{CN}^- + \text{H}^+ = \text{HCN}$; | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2$; |
| с) $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{PbS} + 2\text{H}^+$; | $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$; |
| т) $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS}$; | $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$; |
| у) $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$; | $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$; |
| ф) $\text{Cu} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}$; | $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. |

Задание 3

- а. Рассчитайте pOH 0,1 н раствора уксусной кислоты.

($K_{\text{д}} \text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

б. Определите концентрацию ионов водорода в 0,01 М растворе гидроксида аммония ($\alpha = 4,24 \cdot 10^{-2}$).

в. Вычислить рН 0,15 н раствора азотистой кислоты.

($K_{\text{д}} \text{HNO}_2 = 4 \cdot 10^{-4}$).

г. Определить молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты, рН которого равен 2,2 ($K_{\text{д}} \text{НСOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$).

д. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найти рН этого раствора.

е. Вычислить концентрацию ионов водорода и рН в 0,02 М растворе сероводородной кислоты ($\alpha = 0,07\%$). Диссоциацией кислоты по второй ступени пренебречь.

ж. Константа диссоциации муравьиной кислоты НСOOH равна $1,8 \cdot 10^{-4}$. Указать величину рН для 0,04 М раствора этой кислоты.

з. Определить молярную концентрацию раствора циановодородной кислоты, рН которого 5 ($K_{\text{д}} \text{HCN} = 7,2 \cdot 10^{-10}$).

и. Вычислить концентрацию ионов H^+ и рН в 0,01 М растворе плавиковой кислоты ($\alpha = 15\%$).

к. Рассчитать рН 0,2 М раствора гидроксида свинца ($K_{\text{д}}^1 \text{Pb(OH)}_2 = 9,6 \cdot 10^{-4}$).

л. Найдите молярную концентрацию H^+ в растворе 0,5 л которого содержит 0,26 г HBr .

м. Определите $[\text{H}^+]$ в растворе, в 1,5 л которого содержится 0,6 г NaOH .

н. Определите рН 0,0005 М раствора H_2SO_4 .

о. Рассчитайте рН раствора NaOH , если в 500 мл растворах содержится 0,036 г гидроксида натрия.

п. Рассчитайте рН 0,002 М раствора Ba(OH)_2 .

р. рН раствора азотной кислоты равен 2. Какая масса кислоты содержится в 1 л этого раствора?

с. рН раствора гидроксида натрия равен 12. Какую массу NaOH нужно взять для приготовления 1 л этого раствора?

т. рН раствора гидроксида бария равен 10. Какое количество Ba(OH)_2 нужно взять для приготовления 200 мл этого раствора?

у. Рассчитайте рН раствора, приготовленного путём разбавления 100 мл 2 н. раствора HCl до 1 л.

ф. Рассчитайте pH раствора, оставшегося после выпаривания 500мл 0,02 М раствора KOH до объёма 250 мл.

Задание 4

а. Какие из солей FeSO_4 , Na_2CO_3 , KCl подвергаются гидролизу? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей по 1-ой ступени. Какое значение pH имеет 0,01 М раствор FeSO_4 ?

б. Укажите реакцию среды растворов Na_2S и NH_4NO_3 . Ответ подтвердите молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями реакций. Назовите продукты гидролиза данных солей по 1-ой ступени. Определите pH 0,1 М раствора Na_2S .

в. Опишите поведение в воде соли FeCl_3 и рассмотрите равновесие в ее растворе при добавлении следующих веществ: а) HCl , б) NaCN , в) KOH . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Укажите pH 0,05 М раствора FeCl_3 .

г. Какие из пар солей в водных растворах взаимно усиливают гидролиз друг друга: а) AlCl_3 и Na_2S ; б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и ZnCl_2 ; в) FeCl_3 и K_2SO_3 ? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций. Определите pH 0,1 М раствора AlCl_3 .

д. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: FeCl_2 или FeCl_3 ; Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ? Ответ подтвердите расчётом $K_{\Gamma'}$. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

е. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза каждой из солей и уравнение совместного гидролиза. Определите pH 0,05 М раствора Na_2CO_3 .

ж. Какие из солей - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_3 , NaCl - подвергаются гидролизу? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей по 1-ой ступени. Какое значение pH имеет 0,04 М раствор K_2SO_3 ?

з. Укажите реакцию среды растворов K_2S и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$. Ответ подтвердите молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями ре-

акций. Назовите продукты гидролиза данных солей по 1-ой ступени. Определите концентрацию K_2S (моль/л), если рН этого раствора равен 10.

и. Опишите поведение в воде соли Na_3PO_4 и рассмотрите равновесие в ее растворе при добавлении следующих веществ: а) H_2SO_4 , б) KOH , в) $ZnSO_4$. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Укажите рН 0,001 М раствора Na_3PO_4 .

к. Какие из пар солей в водных растворах взаимно усиливают гидролиз друг друга: а) $FeCl_3$ и Na_2CO_3 ; б) $Fe_2(SO_4)_3$ и $AlCl_3$; в) NH_4Cl и K_2SO_3 ? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций. Определите концентрацию $FeCl_3$ (моль/л), если рН этого раствора равен 4.

л. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: $NaCN$ или $NaClO$; $MgCl_2$ или $ZnCl_2$? Почему? Ответ подтвердите расчётом K_f . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

м. При смешивании растворов K_2S и $CrCl_3$ каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза каждой из солей и уравнение совместного гидролиза. Определите рН 0,05 М раствора $CrCl_3$.

н. Какие из солей $Cr_2(SO_4)_3$, K_2S , $RbCl$ подвергаются гидролизу? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей по 1-ой ступени. Определите рН 0,05 М раствора K_2S .

14. Укажите реакцию среды растворов Na_3PO_4 и $ZnSO_4$. Ответ подтвердите молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями реакций. Назовите продукты гидролиза данных солей по 1-ой ступени. Определите рН 0,01 М раствора $ZnSO_4$.

о. Опишите поведение в воде соли $ZnCl_2$ и рассмотрите равновесие в ее растворе при добавлении следующих веществ: а) H_2SO_4 , б) $NaOH$, в) CH_3COOK . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Определите концентрацию раствора (моль/л) $ZnCl_2$, рН которого равен 6.

п. Какие из пар солей в водных растворах взаимно усиливают гидролиз друг друга: а) NiSO_4 и CH_3COOK ; б) FeCl_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; в) NH_4NO_3 и Na_2CO_3 ? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций. Определите концентрацию раствора FeCl_3 (моль/л), рН которого равен 4.

р. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: NaCN или CH_3COONa ; SnCl_2 или SnCl_4 ? Почему? Ответ подтвердите расчётом K_{Γ}' . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

с. При смешивании растворов K_2SO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза каждой из солей и уравнение совместного гидролиза. Определите концентрацию раствора K_2SO_3 (моль/л), рН которого равен 8.

т. Какие из солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, K_3PO_4 , Na_2SO_4 подвергаются гидролизу? Почему? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей по 1-ой ступени. Определите рН 0,01 М раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

у. Опишите поведение в воде соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и рассмотрите равновесие в ее растворе при добавлении следующих веществ: а) KOH , б) HCl , в) NaNO_2 . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Определите рН 0,1 М раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .
2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ),

2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .

3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

Константы диссоциации слабых электролитов (20⁰ С)

Вещество	Кд	Вещество	Кд
H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	NH ₄ OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$
HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Pb(OH) ₂ 1	$9,6 \cdot 10^{-4}$
		2	$3,0 \cdot 10^{-8}$
HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	Fe(OH) ₂ 2	$1,3 \cdot 10^{-4}$
H ₂ S 1	$6,0 \cdot 10^{-8}$	Fe(OH) ₃ 2	$1,82 \cdot 10^{-11}$
2	10^{-14}	3	$1,35 \cdot 10^{-12}$
HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	Al(OH) ₃ 3	$1,38 \cdot 10^{-9}$
H ₂ CO ₃ 1	$4,3 \cdot 10^{-7}$	Mg(OH) ₂ 2	$2,63 \cdot 10^{-3}$
2	$5,6 \cdot 10^{-11}$		
H ₂ SO ₃ 1	$1,3 \cdot 10^{-2}$	Zn(OH) ₂ 1	$5,0 \cdot 10^{-5}$
2	$5,0 \cdot 10^{-6}$	2	$1,5 \cdot 10^{-9}$
H ₃ PO ₄ 1	$7,52 \cdot 10^{-3}$	Cr(OH) ₃ 3	$1,02 \cdot 10^{-10}$
2	$6,31 \cdot 10^{-8}$		
3	$1,26 \cdot 10^{-12}$		
HOCl	$5 \cdot 10^{-7}$	Sn(OH) ₂ 2	$1,17 \cdot 10^{-12}$
H ₂ SiO ₃ 1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	Sn(OH) ₄ 4	$1,2 \cdot 10^{-15}$
2	$1,6 \cdot 10^{-12}$		
CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Cu(OH) ₂ 2	$3,4 \cdot 10^{-7}$
HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$		

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
С.Г. Локтионова
« 09 » 05 2021 г.



ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Методические указания по выполнению лабораторной работы и
для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01

Курск - 2021

УДК 547

Составители: Е.А. Фатьянова

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *С.Д. Пожидаева*

Основы электрохимических процессов: Методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов специальности 23.05.01 / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е.А. Фатьянова. - Курск, 2021. – 27с. – Библиогр.: с. 26.

Могут быть использованы для подготовки к выполнению лабораторной работы, а также для самостоятельной работы по теме методического указания. Содержат описание лабораторной работы, теоретический материал, вопросы для самопроверки и индивидуальные задания.

Методические указания предназначены для студентов специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60*84 1/16.

Усл.печ.л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Введение	4
Процессы преобразования химической энергии в электрическую энергию. Гальванический элемент	4
Электролиз	11
Вопросы для самопроверки	18
Лабораторная работа	19
Индивидуальные задания	20
Список рекомендуемой литературы	26
Приложение	27

Введение

Данные методические указания предназначены для подготовки к лабораторной работе «Основы электрохимических процессов» и выполнения самостоятельной работы по теме студентами специальности 23.05.01 Наземные транспортно-технологические средства. Методические указания содержат описание лабораторной работы, включённой в лабораторный практикум дисциплины «Химия», требования к отчёту, вопросы для самоподготовки.

В указаниях разбирается теоретический материал по теме «Основы электрохимических процессов». Рассматриваются примеры заданий. Все это позволяет студентам полноценно освоить материал темы и подготовиться к занятию.

Методические указания позволяют подготовиться к выполнению лабораторной работе, произвести требуемые расчёты и оформить отчёт.

В методических указаниях приводятся задания, рекомендуемые для самостоятельного выполнения после изучения теоретического материала по теме. Приводится список рекомендуемой литературы.

К лабораторному занятию студенты готовятся заранее, изучая теоретический материал, методику выполнения эксперимента и требования к отчёту.

ПРОЦЕССЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

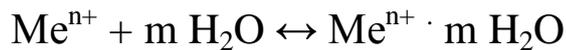
Электрохимия – это наука, исследующая процессы превращения энергии химической реакции в электрическую и, наоборот, электрической в химическую энергию. Преобразование химической энергии в электрическую происходит в *гальванических элементах*. Электрическая энергия переходит в химическую в процессе *электролиза*.

В системе, состоящей из металлического стержня, опущенного в воду, небольшое количество частиц металла в виде ионов переходит в воду. Такой переход возможен благодаря особенности металлической связи и структуры кристаллической решётки ме-

таллов. В узлах кристаллической решётки металла находятся атомы и ионы металла.



Диполи воды взаимодействуют с ионами металла, образуя вокруг них гидратную оболочку. Это приводит к ослаблению связей с другими частицами внутри кристаллической решетки металла и способствует перемещению гидратированных катионов металла в жидкую фазу.



При этом тонкий приповерхностный слой раствора заряжается положительно, а поверхность металла за счёт некомпенсированных электронов заряжается отрицательно. На границе раздела двух фаз возникает двойной электрический слой. Его электрическое поле препятствует перемещению катионов металла от поверхности пластинки по всему объёму воды.

Переход гидратированных ионов металла в воду или раствор является обратимым. Параллельно с гидратацией и переходом ионов в жидкую фазу идут процессы дегидратации, восстановления металла из раствора на поверхности металлической пластинки.



На границе металла и раствора устанавливается равновесие данных процессов.

Для всех металлов, погружённых в воду, металлический электрод заряжается отрицательно, а приповерхностный слой – положительно. В случае когда металлическая пластинка опущена в раствор, содержащий ионы металла пластинки, равновесие, установившееся на поверхности пластины, смещается сторону реакции перехода ионов металла на поверхность пластины. При этом металл заряжается менее отрицательно.

Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором, называется **равновесным электродным потенциалом**.

Определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. В связи с этим измеряют разность потенциалов между данным электродом и электродом сравнения. В качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод, потенциал которого условно принимают равным нулю (рис. 1).

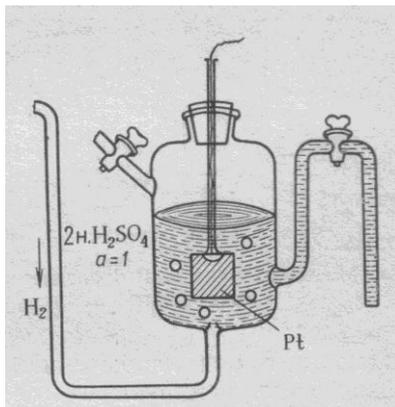


Рис.1. Строение стандартного водородного электрода

Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем губчатой платины, погружённой в раствор 2 н. серной кислоты. Через раствор кислоты пропускают газообразный водород под давлением 1 Атм.

Водород, контактируя с платиной, распадается на атомы, которые затем адсорбируются на её поверхности.



На границе платиновой пластины и раствора устанавливается равновесие.



В зависимости от исследуемого электрода, соединённого со стандартным водородным электродом, равновесие будет сдвигаться в сторону прямого или обратного процесса.

Электродный потенциал, измеренный в стандартных условиях (давление - 1 Атм., температура – 25⁰С, активная концентрация ионов металла в растворе 1 моль/л), называется **стандартным** (φ^0).

Активностью называют концентрацию электролитов, соответственно которой они взаимодействуют в реакциях. В растворе электролита каждый ион окружён ионами противоположного заряда, что уменьшает его подвижность. Вследствие этого электролиты в реакциях ведут себя так, будто их концентрация меньше действительной. В разбавленных растворах взаимодействие между ионами уменьшается, и значение активности практически совпадает с величиной молярной концентрации ионов металла.

Если расположить символы, обозначающие металлические электроды и водородный электрод, в порядке возрастания их стандартных потенциалов, получится ряд, называемый *электрохимическим рядом напряжений металлов*. На основании ряда напряжений металлов можно сделать выводы.

1. Металлы с более отрицательным электродным потенциалом, способны вытеснять металлы с более положительным потенциалом из водных растворов их солей. Например, $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$.

2. Металлы, имеющие отрицательный потенциал, вытесняют водород из кислот, а металлы с положительным потенциалом этим свойством не обладают. Например, $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$.

Прибор для измерения электродного потенциала является примером гальванического элемента.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, соединённых между собой металлическим проводником и электролитическим ключом (или пористой перегородкой). Электролитический ключ представляет собой U – образную трубку, содержащую раствор электролита. В гальваническом элементе происходит преобразование энергии химических процессов в энергию электрическую.

Рассмотрим строение и процессы, протекающие в гальваническом элементе на примере цинково-медного гальванического элемента (Даниэля-Якоби) (рис. 2). Этот гальванический элемент состоит из цинкового и медного электродов.

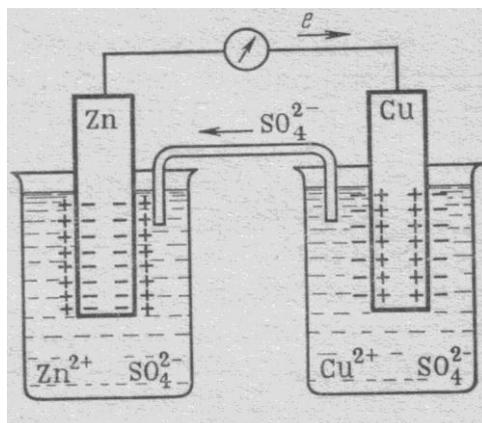


Рис. 2. Цинково-медный гальванический элемент

Электрод представляет собой металлическую пластинку, опущенную в раствор соли данного металла, например, цинковый электрод состоит из цинковой пластинки, опущенной в раствор сульфата цинка, а медный электрод – из медной пластинки, опущенной в раствор сульфата меди.

Значение стандартного потенциал цинкового электрода меньше значения стандартного потенциала медного электрода ($\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$, $\varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$). Поэтому в гальваническом элементе цинковая пластина будет заряжаться отрицательно, а медная - положительно. Электроны будут перемещаться от цинкового электрода к медному. На цинковом электроде будут преобладать процессы окисления цинка:



на медном - процессы восстановления ионов меди из раствора на поверхности медной пластинки:



Электрод, в котором протекают процессы окисления, называется *анодом*, а электрод, на котором протекают процессы восстановления – *катодом*.

Потенциала анода всегда меньше потенциала катода. В гальваническом элементе анод заряжен отрицательно, катод – положительно.

Суммарный процесс протекающий на электродах выражается уравнением: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Схема цинково-медного гальванического элемента:



В гальваническом элементе помимо процессов окисления анода и восстановления катионов на катоде, а также перемещения электронов от анода к катоду (возникновение электрического тока), происходит направленное перемещение ионов по электролитическому ключу или через полупроницаемую мембрану от катода к аноду.

Работа гальванического элемента продолжается до полного окисления анода или полного восстановления ионов металла из раствора катода.

Характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС, E). *Электродвижущая сила гальва-*

нического элемента – максимальное напряжение гальванического элемента, измеренное компенсационным методом, т.е. при отсутствии тока в цепи.

Следовательно, стандартный электродный потенциал есть ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных исследуемого и водородного электродов.

ЭДС равна разности потенциалов катода и анода.

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{катода}) - \varphi^{\circ}(\text{анода})$$

Для цинково-медного стандартного гальванического элемента ЭДС равна: $E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, $E^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,1$ В.

На значение электродного потенциала влияют температура и концентрация ионов металла в растворе электрода. Эта зависимость выражается уравнением Нернста.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – стандартный электродный потенциал, В;

R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} / \text{моль} \cdot \text{К}$;

T – температура, К;

F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл;

n – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$a_{\text{Me}^{n+}}$ - активная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Для разбавленных растворов при температуре 298 К с учётом постоянных величин, а также осуществляя переход к десятичному логарифму, уравнение Нернста приобретает вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

Из уравнения Нернста следует, что можно изготовить гальванический элемент, состоящий из двух одинаковых электродов, отличающихся только концентрацией ионов металла или водорода в растворе. Такие элементы получили название **концентрационных**. Например, гальванический элемент состоит из двух никелевых электродов, концентрация ионов никеля в одном электроде 1

моль/л, в другом – 0,5 моль/л. При этом на аноде будет происходить окисление никелевой пластинки и переход ионов никеля в раствор, а на катоде - восстановление ионов никеля из раствора.

Уравнение Нернста для определения потенциала водородного электрода ($p_{H_2} = 1$ Атм.) приобретает вид: $\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \cdot \lg a_{H_2}$, учитывая, что $pH = -\lg a(H_2)$, то формула приобретает вид $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \cdot pH$

Уравнение Нернста можно использовать для определения ЭДС гальванического элемента.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)},$$

где $a(Ox)$ – активность ионов металла катода, моль/л,

$a(Red)$ - активность ионов металла анода, моль/л,

ЭДС цинково-медного гальванического элемента можно определить по уравнению:

$$E = 1,1 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})}$$

Пример 1.

Из каких электродов состоит гальванический элемент, суммарное уравнение процессов, протекающих на электродах, имеет вид $Fe + Ni^{2+} = Fe^{2+} + Ni$. Составьте уравнения электродных реакций, а также схему элемента. Рассчитайте значение стандартного ЭДС данного гальванического элемента.

Ответ

Согласно суммарному уравнению $Fe + Ni^{2+} = Fe^{2+} + Ni$ гальванический элемент состоит из железного и никелевого электродов. Железо окисляется, а никель восстанавливается. Железный электрод будет анодом, а никелевый – катодом. Проверим это, сопоставив стандартные потенциалы железного и никелевого электродов.

$$\varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi^0(Ni^{2+}/Ni) = -0,25 \text{ В}$$

Потенциал анода должен быть меньше потенциала катода, $\varphi^0(Fe^{2+}/Fe) < \varphi^0(Ni^{2+}/Ni)$. Это подтверждает, что в данном гальвани-

ческом элементе железный электрод будет анодом, а никелевый – катодом.

На электродах протекают процессы:

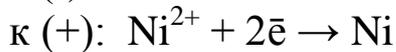
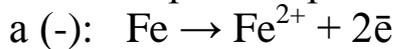


Схема гальванического элемента: (-) Fe | Fe²⁺ || Ni²⁺ | Ni (+)

Рассчитаем ЭДС железно-никелевого стандартного гальванического элемента.

$$E = \varphi^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - \varphi^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E = -0,25 - (-0,44) = 0,19 \text{ В}$$

Пример 2

Рассчитайте ЭДС концентрационного хромового гальванического элемента, если концентрации ионов хрома в растворах электродов следующие: 0,1 моль/л и 0,01 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

Ответ

Рассчитаем потенциалы хромовых электродов, содержащих растворы с концентрацией ионов хрома 0,1 моль/л 0,01 моль/л.

$$\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cr}^{2+}]$$

$$\varphi_{1 \text{ Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [0,1] \approx -0,94 \text{ В}$$

$$\varphi_{2 \text{ Cr}^{2+}/\text{Cr}} = -0,91 + \frac{0,059}{2} \lg [0,01] \approx -0,97 \text{ В}$$

$\varphi_1 > \varphi_2$, следовательно, электрод с $[\text{Cr}^{2+}] = 0,1$ моль/л будет катодом, а электрод с $[\text{Cr}^{2+}] = 0,01$ моль/л – анодом.

Рассчитаем ЭДС хромового гальванического элемента.

$$E = \varphi_1 - \varphi_2, E = -0,94 - (-0,97) = 0,03 \text{ В}$$

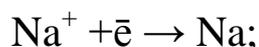
ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита. Эти процессы складываются из направленного дви-

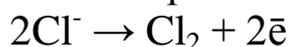
жения ионов в растворе или расплаве электролита и реакций восстановления и окисления, происходящих на электродах.

При электролизе, как и в гальваническом элементе на аноде происходит окисление, а на катоде - восстановление. Однако при этом катод подключён к отрицательному полюсу внешнего источника тока, анод – к положительному полюсу.

При электролизе расплава электролита на электродах подвергаются восстановлению и окислению только ионы, на которые диссоциирует этот электролит. Например, при электролизе расплава хлорида натрия на катоде протекает восстановление катионов натрия (Na^+):



на аноде окисление анионов хлора:



Суммарная реакция: $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$

Электролиз водных растворов осложняется возможностью протекания на электродах нескольких процессов. В водных растворах, кроме ионов электролита, находятся также вода, ионы H^+ и OH^- . Все эти вещества могут подвергаться электрохимическим превращениям.

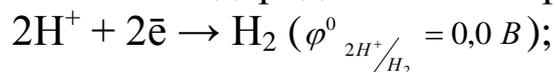
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ

При электролизе растворов солей на катоде возможны следующие реакции:

1. восстановление ионов металла



2. восстановление ионов водорода в кислой среде



3. восстановление молекул воды



Из возможных катодных процессов осуществляется тот, который характеризуется наибольшим значением электродного потенциала.

Из этого следует, что при электролизе растворов солей **металлов, стоящих в ряду напряжения после водорода**, например, медь, серебро, золото и другие, на электроде восстанавливаются только ионы металла и **выделяется металл**. В нейтральных и ще-

лочных растворах с $\text{pH} \geq 7$ возможно выделение и тех металлов, электродные потенциалы которых выше $-0,41 \text{ В}$.

Из растворов, содержащих смесь таких катионов, происходит последовательное выделение металлов в порядке уменьшения величины их электродных потенциалов.

Если в растворе находятся **ионы металлов, стоящие в ряду напряжения до алюминия включительно** ($\varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$), например, натрий, литий, кальций и другие, то **на катоде восстанавливается только вода**.

Металлы, электродные потенциалы которых не сильно отличаются от водородного (**находится в ряду напряжения металлов после алюминия и до водорода**), **восстанавливаются на катоде одновременно с водой**. При этом выделяется и металл, и водород. В зависимости от условий электролиза массовые соотношения металла и водорода могут быть различными, вплоть до выделения только одного металла или водорода.

Восстановление ионов металлов средней активности из растворов солей, становится возможным по двум причинам. Одна из них заключается в том, что растворы, подвергающиеся электролизу, имеют pH отличное от нуля, поэтому потенциал водородного электродного электрода становится величиной отрицательной, так, при $\text{pH} = 7$, $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}$.

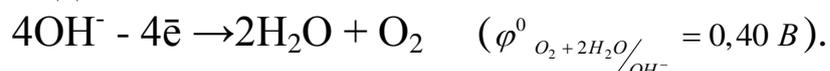
Реальные электрохимические реакции осложняются процессами диффузии ионов к поверхности электродов, адсорбции их, разрядки, десорбции и другими. Для их преодоления нужно приложить некоторое добавочное напряжение, которое получило название перенапряжения. Значительная величина перенапряжения процесса восстановления водорода, объясняет возможность восстановления на катоде достаточно активных металлов.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ АНОДНЫХ РЕАКЦИЙ

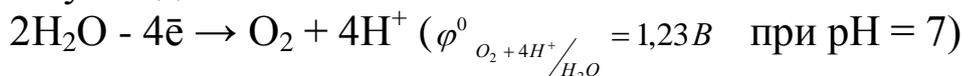
При электролизе растворов солей на аноде могут протекать реакции окисления:



2. гидроксид - анионов



3. молекул воды



4. металла анода (растворимый анод)



Из возможных анодных процессов осуществляется тот, который характеризуется наименьшим значением электродного потенциала.

Характер анодных процессов зависит от природы используемого анода. Различают **инертные** и **растворимые аноды**. Первые изготовлены из малоактивных металлов, например, из платины, а также используют графитовые, угольные электроды. **Материалом растворимых анодов является металл с потенциалом меньшим**, чем потенциалы конкурирующих процессов, например, медь, цинк и другие. При этом окислению подвергается материал анода. Так, при электролизе раствора сульфата меди (II) с медным анодом происходит растворение анода: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$. Это объясняется тем, что потенциал меди ($\varphi^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$) меньше потенциалов окисления воды и сульфат-иона. В процессе электролиза с использованием растворимого анода металл анода в виде ионов переходит в раствор, затем они могут восстанавливаться на катоде. На этом основаны методы очистки металлов от примесей (электрохимическое рафинирование металлов), методы нанесения покрытий и прочее.

На инертных анодах (графитовый, угольный, платиновый) могут окисляться молекулы воды, гидроксид – ионы или ионы кислотных остатков.

На аноде в растворах кислородосодержащих кислот или их солей разряжается вода. Это связано с тем, что электродные потенциалы анионов кислородосодержащих кислот имеют большие значения, чем потенциал окисления воды. Например, $2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (2,01 В). Аналогично ведут себя фторид-ионы ($\varphi^0_{\text{F}_2 / \text{F}^-} = 2,87 \text{ В}$).

Ионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} разряжаются из не очень сильно разбавленных растворов.





В связи с перенапряжением реакции выделения кислорода на аноде идёт окисление ионов хлора, хотя $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} > \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$.

При электролизе растворов щелочей на аноде происходит окисление гидроксид-ионов, т.к. $\varphi^0_{O_2+2H_2O/OH^-} < \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$.

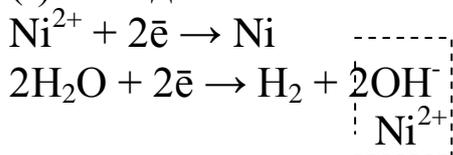
Пример 3

Составьте схемы электролиза растворов $NiCl_2$ и $NaOH$ (на угольных электродах).

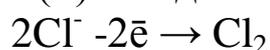
Ответ. На катоде могут разряжаться вода и катионы никеля. Т.к. величина потенциала никеля ($\varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 \text{ В}$) близка к значению потенциалу восстановления воды, на катоде будут восстанавливаться и металл, и вода. Конкурирующими анодными реакциями являются окисление воды и окисление хлорид – иона, на аноде окисляется ион хлора (объяснение смотрите выше).

Схема электролиза $NiCl_2$

(-) Катод:



(+) Анод:



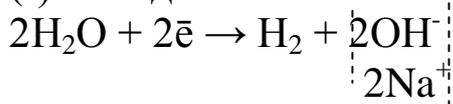
Общая реакция электролиза хлорида никеля (II) –
 $2NiCl_2 + 2H_2O \rightarrow Ni + Ni(OH)_2 + H_2 + 2Cl_2$

Рассмотрим механизм электролиза раствора гидроксида натрия. Так как $\varphi^0_{Na^+/Na} < \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$, значит, восстанавливается вода.

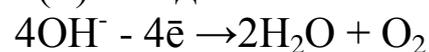
Так как $\varphi^0_{O_2+2H_2O/OH^-} < \varphi^0_{O_2+4H^+/H_2O}$, на аноде окисляется гидроксид – ион.

Схема электролиза $NaOH$

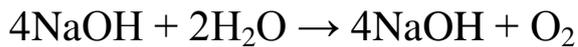
(-) Катод:



(+) Анод:



Общая реакция электролиза сульфида натрия –



Пример 4

В чём состоит различие процессов электролитического разложения раствора сульфата меди на угольном и медном анодах?

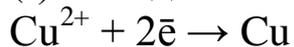
Ответ

На катоде могут разряжаться вода и катионы меди. Так как $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > \varphi^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$, восстанавливаться будет медь.

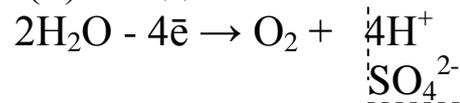
Конкурирующими анодными реакциями (угольный анод) являются окисление воды и окисление сульфат – иона. Так как $\varphi^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}} > \varphi^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$, следовательно, на аноде окисляется вода.

Схема электролиза CuSO_4 на угольном аноде

(-) Катод:



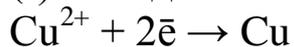
(+) Анод:



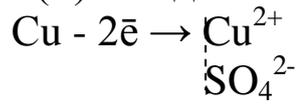
При использовании медного анода окислению подвергается материал анода - медь, в результате чего анод будет растворяться.

Схема электролиза CuSO_4 на медном аноде

(-) Катод:



(+) Анод:



Следовательно, электролиз растворов сульфата меди (II) на угольном и растворимом аноде отличаются анодными процессами. При электролизе на инертном аноде окисляется вода, образуя кислород и кислоту, в случае растворимого анода данные процессы происходить не будут.

Процессы, протекающие при электролизе, подчиняются **законом Фарадея**.

I. Масса электролита, подвергаясь превращению при электролизе, а также массы образующихся веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит.

$$m = k \cdot q$$

где m - масса (г) образовавшегося, или подвергнувшегося превращению вещества;

q – количество электричества, прошедшего через электролит (Кл),

$$q = I \cdot t,$$

I – сила тока, А; t – время, с.

k – электрохимический эквивалент.

Электрохимический эквивалент численно равен массе вещества, выделяемого 1 Кл электричества.

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}$$

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль-экв;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл.

Постоянная Фарадея – это количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного моль эквивалента вещества.

Подставив все параметры, получим выражение:

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

Также можно определить объем газов при нормальных условиях:

$$V = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

$V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем газа, $V_{\text{э}} = f_{\text{э}} \cdot V$

II. При электролизе различных электролитов равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные их эквивалентным массам.

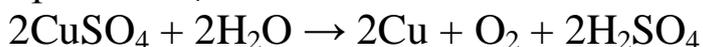
$$\frac{m_1}{M_{\text{э}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{э}2}}$$

Пример 5

Рассчитайте массы веществ, образовавшихся на электродах при электролизе раствора сульфата меди (II) (на инертном аноде) при пропускании тока силой 10 А в течение 30 минут.

Ответ

Схема электролиза раствора сульфата меди (II) на угольном аноде Рассмотрена в примере 4. Суммарное уравнение электролиза раствора CuSO_4 :



На катоде образуется медь, на аноде – кислород. Для определения масс меди и кислорода воспользуемся первым законом Фарадея.

$$m(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{Cu}) \cdot I \cdot \tau}{F} \qquad m(\text{O}_2) = \frac{M_{\text{Э}}(\text{O}_2) \cdot I \cdot \tau}{F}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{Cu}) = 63,55/2 = 31,78 \text{ г/моль-экв}$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{31,78 \cdot 10 \cdot 30 \cdot 60}{96500} = 5,93 \text{ г}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 32/4 = 8 \text{ г/моль-экв}$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{8 \cdot 10 \cdot 30 \cdot 60}{96500} = 1,49 \text{ г}$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Равновесие на границе металл-электролит, образование двойного электрического слоя. Понятие об электродном потенциале металла.
2. Стандартные потенциалы металлических электродов. Водородный электрод.
3. Ряд напряжения металлов. Понятие о восстановительной активности металлов в растворах.
4. Принцип работы гальванического элемента. Катодные и анодные процессы.
5. Зависимость электродного потенциала от концентрации ионов металла и температуры. Уравнение Нернста.
6. Зависимость величины потенциала водородного электрода от pH раствора.
7. Понятие концентрационных гальванических элементов.
8. Электродвижущая сила гальванического элемента. Способы её определения.

9. Сущность электролиза. Электролиз расплавов электролитов.
10. Закономерности протекания электролиза растворов электролитов.
11. Особенность процессов, протекающих при электролизе растворов на растворимом аноде.
12. Составление схем электролиза (катодные и анодные процессы при нерастворимых и растворимых анодах).
13. Законы Фарадея, их использование для количественных расчётов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Определение ЭДС гальванического элемента

Измерение ЭДС гальванического элемента обычно проводят компенсационным методом. Он заключается в том, что в момент измерения разности потенциалов электродов ток, проходящий через элемент, близок к нулю. Для этого к исследуемому элементу подводят противо-ЭДС от внешнего источника.

Более простой, но менее точный метод измерения ЭДС заключается в прямом измерении напряжения на клеммах гальванического элемента с помощью вольтметра, имеющего высокое сопротивление. Вследствие высокого сопротивления величина силы тока, протекающего через элемент, незначительна, поэтому разница между ЭДС и напряжением элемента невелика.

Гальванические элементы собирают из двух металлических электродов, помещённых в два отдельных стакана, соединённых электролитическим ключом. Электролитический ключ представляет собой U-образную стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия. (рис. 3)

Подготовьте две электродные системы, состоящие из металлов, погружённых в растворы собственных солей. Конкретные металлы выберите по указанию преподавателя. Сосуды для растворов предварительно вымойте водой, ополосните раствором соли соответствующего металла и залейте этот раствор на $\frac{2}{3}$ их объёма. Металлические стержни или пластинки тщательно вычистите наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном и погрузите в

сосуды с раствором соли. Проследите, чтобы места спаев металлической пластины с проводником не касались раствора.

Замкните цепь. Запишите показания вольтметра.

Запишите уравнения электродных и токообразующих реакций. По уравнению Нернста рассчитайте величины равновесных потенциалов электродов, использованных в элементе. Примите, что активность ионов равна концентрации. Рассчитайте ЭДС и сравните её с экспериментальным значением. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента.

Опыт 2. Электролиз водного раствора сульфата натрия с нерастворимыми электродами

Для проведения опыта в U-образную трубку наливают раствор сульфата натрия. К раствору добавить фенолфталеин. В оба колена поместите электроды. Соедините электроды с источником постоянного тока (источником тока может быть гальванический элемент, изучаемый в опыте 1).

Наблюдайте изменение окраски индикатора.

В отчёте напишите схему электролиза раствора сульфата натрия. Объясните цвет индикатора.

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задача 1

А. Из каких электродов состоит гальванический элемент? Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах при работе данного гальванического элемента, а также схему элемента. Рассчитайте значение стандартного ЭДС данного гальванического элемента. Суммарное уравнение для процессов, протекающих на электродах в гальваническом элементе – $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$.

Б. См. условие варианта А. $2\text{Al} + 3\text{Cd}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cd}$

В. См. условие варианта А. $\text{Ni} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$

Г. См. условие варианта А. $\text{Ti} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + \text{Sn}$

Д. Схема гальванического элемента – (-) Mg/ Mg^{2+} // $2\text{H}^+/\text{H}_2$, Pt (+). Напишите уравнения электродных процессов, а также суммарное уравнение. Какие электроды составляют этот элемент. Ка-

кой электрод является катодом, какой – анодом? Почему? Определите ЭДС в стандартных условиях.

Е. См. условие варианта Д. (-) Cd/ Cd²⁺ // Ag⁺/ Ag (+)

Ж. См. условие варианта Д (-) Cu/ Cu(NO₃)₂ // Hg(NO₃)₂ / Hg (+)

З. См. условие варианта Д. (-) Cr/ CrCl₂ // NiCl₂ / Ni (+)

И. Гальванический элемент состоит из железного и свинцового электродов. Какой из них будет катодом, какой – анодом? Напишите уравнения процессов, протекающих на каждом из электродов, а также суммарное уравнение и схему данного гальванического элемента. Рассчитайте значение ЭДС.

К. См. условие варианта И. Ванадиевый и кобальтовый электроды.

Л. См. условие варианта И. Бериллиевый и водородный электроды.

М. См. условие варианта И. Никелевый и медный электроды.

Н. Какой из электродов в паре с медным электродом будет выполнять функцию катода: Mg, Ag, H₂. Составьте уравнения электродных процессов, схемы гальванического элемента. Рассчитайте значение стандартного ЭДС.

О. См. условие варианта Н. Al – Na, Be, Fe

П. См. условие варианта Н. Co – Hg, Mn, Zn

Р. См. условие варианта Н. H₂ - Hg, Cr, Zn

С. Значение ЭДС стандартного гальванического элемента равно 1,05 В. Один из электродов свинцовый (Pb²⁺/Pb). Используя значения стандартных потенциалов, определите второй электрод. Составьте уравнения электродных процессов, суммарное уравнение и схему элемента.

Т. См. условие варианта С. ЭДС равна 1,19 В, один из электродов ванадиевый;

У. См. условие варианта С. ЭДС равна 3,16 В, один из электродов магниевый;

Ф. См. условие варианта С. ЭДС равна 0,3 В, один из электродов железный.

Задача 2

А. Рассчитайте потенциал водородного электрода, рН раствора которого равен 3. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный свинцовый? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

Б. Рассчитайте потенциал водородного электрода, $[H^+]$ в котором равна 0,01 моль/л. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный медный? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

В. Рассчитайте потенциал водородного электрода рН раствора, которого равен 4. Сделайте вывод о процессах, протекающих на данном водородном электроде, если другим электродом в гальваническом элементе будет стандартный кобальтовый? Произойдут ли изменения в процессах, протекающих на электродах, если водородный электрод также будет стандартным?

Г. Определите рН раствора электролита водородного электрода, потенциал которого составляет -0,118 В.

Д. Потенциал водородного электрода равен -0,18 В. Определите концентрацию ионов водорода в нём. Сравните её значение с $[H^+]$ в стандартном водородном электроде.

Е. Рассчитайте ЭДС концентрационного марганцового гальванического элемента, если концентрации ионов марганца в растворах электродов следующие: 0,1 моль/л и 0,01 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

Ж. Рассчитайте ЭДС концентрационного оловянного гальванического элемента, если концентрации ионов олова в растворах электродов следующие: 1 моль/л и 0,001 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

З. Раствор, какой концентрации соли никеля нужно приготовить, чтобы получить никелевый электрод с потенциалом, равным - 0,31 В. В каком электроде – данном или стандартном – выше концентрация ионов никеля?

И. Какой электрод в гальваническом элементе, состоящем из кадмиевого и железного электродов, будет окисляться, если концентрация ионов кадмия в растворе составляет 0,001 моль/л, а железный электрод стандартный. Произойдут ли изменения в электродных процессах, если кадмиевый электрод также будет стандартным?

К. Какой электрод в гальваническом элементе, состоящем из свинцового и оловянного электродов, будет окисляться, если концентрация ионов свинца в растворе составляет 0,01 моль/л, а концентрация ионов олова – 1,0 моль/л. Произойдут ли изменения в электродных процессах, если свинцовый электрод будет стандартным?

Л. Определите концентрацию ионов меди в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен 0,25 В. Как изменится концентрация ионов меди по сравнению с таковой в стандартном медном электроде?

М. Определите концентрацию ионов серебра в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен 0,74 В. Как изменится ЭДС гальванического элемента, в котором этот электрод будет катодом?

Н. Определите концентрацию ионов бериллия в растворе электролита электрода, чтобы его потенциал стал равен – 1,85 В. Как изменится ЭДС гальванического элемента, в котором этот электрод будет анодом?

О. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если концентрация ионов металла анода будет равна 0,1 моль/л, а катода – 0,01 моль/л?

П. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если концентрация ионов металла анода будет равна 0,01 моль/л, а катода – 0,001 моль/л?

Р. Раствор, какой концентрации соли магния нужно приготовить, чтобы потенциал магниевоего электрода был равен -2,39 В. В каком электроде – данном или стандартном – выше концентрация ионов магния?

С. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если катод будет стандартным, а концентрация ионов металла анода будет равна 0,1 моль/л?

Т. Рассчитайте ЭДС концентрационного хромового гальванического элемента (Cr^{2+}/Cr), если концентрации ионов хрома в растворах электродов следующие: 0,001 моль/л и 0,01 моль/л. Какой из электродов будет катодом, какой – анодом?

У. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если анод будет стандартным, а концентрация ионов металла катода будет равна 0,1 моль/л?

Ф. Как изменится ЭДС гальванического элемента из задачи 1, если катод будет стандартным, а концентрация ионов металла анода будет равна 0,01 моль/л?

Задача 3

А. – П. Составьте схемы электролиза растворов веществ (на угольных анодах):

К₂SO₄; NiCl₂. При электролизе, какого из предложенных вам веществ выделяется кислород? Сколько кислорода выделится при электролизе током силой 30 А в течение 1,5 часов?

Б. NaOH; AgNO₃. При электролизе, какого из предложенных вам веществ выделяется водород? Сколько водорода выделится при электролизе током силой 25 А в течение одних суток?

В. H₂SO₄; CaCl₂. Сколько грамм серной кислоты подвергнется электролитическому разложению в течение 20 мин под действием тока силой 120 А?

Г. NaNO₃; SnCl₂. Какое соединение образуется на катоде при электролизе нитрата натрия. Найдите его массу, если электролиз протекал 2 часа силой тока 100 А.

Д. CuSO₄; FeCl₂. Сколько грамм меди выделится на электроде при пропускании через раствор электролита заряда 241,25 Кл?

Е. HCl; Cr(NO₃)₂. Рассчитайте силу тока, который выделит 50 г водорода из раствора HCl в течение 20 мин.

Ж. KOH; CuCl₂. Найдите силу тока, с которой проводят электролиз раствора CuCl₂, массой 16,79 г, в течение 20 мин.

З. AgNO₃; CoCl₂. Определите массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании через раствор нитрата серебра тока силой 50 А в течение 50 мин.

И. BeCl₂; CdSO₄. Рассчитайте электрохимический эквивалент хлорида бериллия.

К. HNO_3 ; CuBr_2 . При электролизе, какого из предложенных вам соединений образуется водород? Определите объём водорода, если электролитическое разложение проводят током силой 200 А в течение 2 часов.

Л. $\text{Ca}(\text{OH})_2$; NiCl_2 . Какой заряд необходим для электрохимического превращения 34 г гидроксида кальция?

М. PtCl_2 ; $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. Как долго нужно проводить электролиз для получения 19,5 г платины, если сила тока составляет 120 А?

Н. CuCl_2 ; FeSO_4 . В течение какого времени осуществляется электролитическое разложение 38 г хлорида меди, содержащихся в растворе? Сила тока равна 65 А.

О. $\text{Ba}(\text{OH})_2$; NaCl . При электролизе, какого из предложенных вам соединений образуется кислород? Определите объём кислорода, если электролитическое разложение проводят током силой 40 А в течение 1 часа.

П. MnBr_2 ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Определите электрохимические эквиваленты веществ, образующихся на катоде при электролизе нитрата никеля (II).

Р. Составьте схемы электролиза растворов CuSO_4 , протекающих на угольном и растворимом медном анодах. В чём будет заключаться различие? Определите массу меди выделившуюся на катоде при пропускании тока силой 100 А в течение 30 мин через раствор CuSO_4 ?

С. Составьте схемы электролиза растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, протекающих на угольном и растворимом цинковом анодах. В чём будет заключаться различие? Определите объём газа выделившегося на катоде при пропускании тока силой 50 А в течение 10 мин через раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$?

Т. Составьте схемы электролиза растворов NiCl_2 , протекающих на угольном и растворимом никелевом анодах. В чём будет заключаться различие? Какой заряд нужно пропустить через раствор хлорида никеля (угольный анод), чтобы подвергнуть превращению 0,325 г хлорида никеля?

У. Составьте схемы электролиза растворов $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$, протекающих на угольном и растворимом титановом анодах. В чём будет заключаться различие? Определите силу тока, пропускаемого

через раствор $Ti(NO_3)_2$ в течение 20 мин, если объём газа, выделившегося на аноде, составляет 2,79 л (угольный анод)?

Ф. Составьте схемы электролиза растворов $CoCl_2$, протекающих на угольном и растворимом кобальтовом анодах. В чём будет заключаться различие? Рассчитайте электрохимический эквивалент выделившегося на аноде продукта (электролиз проводят на угольном аноде).

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов, И.Н. Химия: учебник / И.Н. Семенов, И.Л. Перфилова. – 3-е изд. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2020. – 656 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=599172> .

2. Вострикова, Н.М. Химия: учебное пособие / Н.М. Вострикова, Г.А. Королева ; Сибирский федеральный университет. – Красноярск : Сибирский федеральный университет (СФУ), 2016. – 136 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=497755> .

3. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии : учебное пособие / [под ред. Н. В. Коровина]. - М. : Высшая школа, 2001. - 256 с.

Стандартные потенциалы металлических электродов

Электрод	Электродная реак-	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e = Li	-3,045
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e = Rb	-2,925
K ⁺ /K	K ⁺ + e = K	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e = Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e = Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e = V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e = Cr	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e = Fe	-0,036
H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e = 1/2H ₂	+0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e = Pd	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e = Pt	+1,190
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e = Au	+1,691

