

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЯЗАНСКОЙ ОБЛАСТИ
ОБЛАСТНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ

«РЯЗАНСКИЙ КОЛЛЕДЖ ЭЛЕКТРОНИКИ»

РАССМОТРЕНО

УТВЕРЖДАЮ

На заседании цикловой
Комиссии «Нефтехимии»
«__»_____20__г
протокол № _____
Председатель комиссии
_____Л.И. Лобанова

Зав. отделом УМО
_____М.А. Румянцева
«__»_____20__г

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

По выполнению лабораторных работ по дисциплине
Общая и неорганическая химия
Для специальности 18.02.09 Переработка нефти и газа
(базовой подготовки)

Разработчик:
Лобанова Лариса Ивановна

Преподаватель спец.дисциплин высшей
квалификационной категории ОГБПОУ РКЭ

Рязань 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Основные положения	3
Правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории	4
Лабораторная работа 1	
Скорость химических реакций.....	16
Лабораторная работа 2	
Химическое равновесие.....	19
Лабораторная работа 3	
Ионообменные реакции	22
Лабораторная работа 4	
Определение рН в различных средах с помощью индикаторов.....	25
Лабораторная работа 5	
Гидролиз солей	29
Лабораторная работа 6	
Окислительно-восстановительные реакции	33
Лабораторная работа 7	
Электролиз водных растворов электролитов	37
Лабораторная работа 8	
Галогены	41
Лабораторная работа 9	
Свойства металлов и их гидроксидов	44
Лабораторная работа 10	
Коррозия металлов	47
Литература	52

Пояснительная записка

В соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта, лабораторные работы являются обязательной частью учебной дисциплины «Общая и неорганическая химия», которую изучают студенты специальности 18.02.09 Переработка нефти и газа.

Лабораторные работы по дисциплине «Общая и неорганическая химия» сгруппированы по четырем разделам этой дисциплины. В раздел «Химическая энергетика, кинетика и химическое равновесие» входят две работы: (скорость химических реакций; химическое равновесие). В раздел «Химия растворов» входят также две работы: ионообменные реакции; гидролиз солей; определение рН в различных средах с помощью индикаторов. Раздел «Основы электрохимии» содержит две работы (окислительно - восстановительные реакции ; электролиз водных растворов электролитов). Работы раздела «Неорганическая химия» включают работы по исследованию химических свойств галогенов, свойства металлов и их гидроксидов и коррозия металлов.

Навыки проведения лабораторного эксперимента студенты химических специальностей к этому времени уже имеют, так как ими выполнена программа изучения общей химии. Поэтому основное внимание уделено познавательному значению каждого опыта, умению наблюдать самые тонкие особенности реакций и делать по ним правильные выводы о свойствах соединений.

Лабораторные занятия при изучении химии в колледже преследуют две основные цели:

- 1) подтверждение экспериментом теоретических положений и законов;
- 2) обучение навыкам проведения лабораторных работ, при выполнении, которых студенты осваивают технику обращения с химическими реактивами и приспособлениями, приемы проведения химических операций, методы обработки опытных данных, учатся сопоставлять и анализировать результаты опытов и делать выводы.

Очевидно, что при выполнении лабораторных работ по дисциплине «Общая и неорганическая химия », которую изучают студенты важны работы, в которых идет обучение технике лабораторного эксперимента .

Лабораторная работа не обязательно должна проводиться после лекции; опыт показывает, что лабораторное занятие до лекции по этой теме сопровождается большей самостоятельностью студентов и поэтому проходит более активно.

В методических указаниях по выполнению лабораторных работ к описанию каждой работы предшествует теоретическое введение, что позволяет проводить лабораторные занятия независимо от других видов занятий. Включение в описание работ теоретических введений увеличивает их обучающий потенциал и позволяет использовать некоторые из них в качестве единственного вида занятий по теме. По таким работам введение в данном пособии приводится в расширенном варианте. После описания каждой работы в пособии приводится перечень вопросов для проверки знаний, умений и навыков студентов, приобретаемых при подготовке к занятиям и при выполнении работ. Эти вопросы можно использовать при собеседовании со студентами в целях контроля и

активизации их работы.

Правила по технике безопасности при работе в химической лаборатории

К работе в химической лаборатории допускаются лица, прошедшие соответствующий инструктаж по безопасным методам работы и ознакомленные со свойствами химических реактивов, продуктов реакций и синтезируемых веществ, их токсичностью, пожарно- и взрывоопасностью и с мерами первой помощи при отравлениях, ожогах, поражении электрическим током и других несчастных случаях.

При работе в химической лаборатории даже незначительная неосторожность и неосмотрительность могут привести к несчастным случаям с тяжелыми последствиями. Большинство несчастных случаев является следствием небрежной работы, несоблюдения мер безопасности и установленных правил работы или результатом недостаточного знания свойств химических веществ, используемых при работе. Никогда не следует приступать к работе, прежде чем все стадии реакции, техника их выполнения и методы контроля процесса не будут продуманы и уяснены. Особую осторожность необходимо соблюдать при работе с ядовитыми, взрывоопасными, едкими и легковоспламеняющимися веществами.

Безопасность работ в химической лаборатории будет обеспечена, если все работающие будут внимательно продумывать каждую из выполняемых операций, постоянно соблюдать правила безопасности ведения работы и хорошо знать опасности, которые могут возникнуть в процессе работы.

1 Общие правила работы

1. При всех работах следует соблюдать максимальную осторожность, помня, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство с приборами, аппаратами и свойствами веществ, с которыми ведутся работы, могут повлечь за собой появление несчастных случаев.

2. Работая по заданию, нужно выполнять только ту работу, которая поручена и разъяснена, и не отвлекаться посторонними делами и разговорами.

3. Химические реакции следует проводить только с такими количествами и концентрациями веществ, в такой посуде и приборах и в таких условиях, как это указано в соответствующих руководствах и рабочих прописях. Все отступления допускаются только с разрешения руководителя работы.

Всякая постановка нового опыта допускается только после предварительного испытания в малом масштабе и с принятием необходимых мер предосторожности. Каждый работающий обязан перед проведением работы продумать ее с точки зрения безопасности. Первые опыты с новыми веществами проводятся только под наблюдением руководителя работ (темы) с обязательным использованием всех защитных приспособлений.

4. При исследованиях, связанных с применением или получением веществ с недостаточно хорошо известными свойствами, необходимо учитывать возможность образования продуктов, обладающих опасными свойствами, которые заранее не всегда можно предугадать. Поэтому такие работы необходимо

проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу с опущенными дверцами, надевая в случае необходимости защитную маску и резиновые перчатки и ограждая установку защитными сетками.

5. На рабочем месте запрещается принимать пищу, пить воду, курить. По окончании работы следует тщательно вымыть руки.

6. Никакие вещества в химической лаборатории нельзя пробовать на вкус. Определять запах вещества необходимо с осторожностью, не делая при этом глубокого вдоха, а направляя к себе пары или газы движением руки. Определять запах веществ можно только в случае полной уверенности, что оно не ядовито.

7. Со всеми неизвестными химическими реагентами надо обращаться как с ядовитыми, так как практически все химические вещества в той или иной степени вредны. Отсюда следует правило: прежде чем налить (насыпать) в склянку (бутыль) какое-либо вещество, необходимо наклеить на нее этикетку с названием и концентрацией (плотностью) этого вещества.

8. Все работы с вредными газами или с веществами, выделяющими вредные пары или газы (цианистые соединения, хлор, бром, сероводород, аммиак, органические растворители, летучие кислоты и т. п.), следует проводить только в хорошо действующем вытяжном шкафу с закрытыми дверцами. В случае выключения мотора вентиляционной установки работу немедленно прекратить.

9. Все работы с едкими и вредными веществами проводить в плотно застегнутом халате и следить за тем, чтобы эти вещества не попадали на поверхность кожи и одежду. При этом следует пользоваться резиновыми перчатками и прорезиненным фартуком.

10. Для предупреждения бурного вскипания и выбрасывания жидкости, которая нагревается до кипения, необходимо помещать в сосуд несколько капилляров, верхний конец которых запаян, кусочки пористого фарфора – «кипятильники». «Кипятильники» следует вносить только в холодную жидкость. Ни в коем случае нельзя бросать их в жидкость, нагретую до кипения.

Во время работы и особенно при нагревании нельзя наклоняться над сосудом, в котором происходит реакция. При проведении реакции в пробирках нельзя направлять отверстие пробирки на себя или на рядом стоящих людей.

11. При работах, связанных с применением едких, ядовитых или взрывоопасных веществ проводимых при пониженном или повышенном давлении, и всюду где вследствие неосторожности нарушения нормального течения процесса или по другим причинам может произойти ранение, ожог, раздражение или засорение глаз, необходимо надевать защитные маски, очки, применять щитки из органического стекла, металлические сетки и т. п.

12. Производя опыт, при котором в приборе выделяется газ или нагревается жидкость, остерегаться повышения давления и взрыва вследствие закупорки отводной трубки, слишком большого сопротивления в промывных сосудах или поглотительных приборах и т. п.

13. Перед каждой операцией тщательно осматривать аппаратуру и посуду; убеждаться в ее исправности и в правильности сборки установки или прибора. Не сдавайте посуду в общую мойку после ядовитых веществ без предварительного обезвреживания.

14. Не оставляйте никаких веществ в посуде без этикеток или надписей. Беря реактив, внимательно читайте этикетку и при малейшем сомнении наведите справку или проведите проверку.

15. Не выливайте и не выбрасывайте в раковины или мусорные ящики остатки огнеопасных, взрывоопасных, ядовитых и сильно пахнущих веществ. Собирайте их в специально предназначенные сосуды и после тщательной обработки сливайте в отведенный для этой цели колодец. В раковину разрешается выливать только воду и нейтральные растворы.

16. В помещении при работе должна соблюдаться чистота; на рабочем месте вокруг работающего не должно быть ничего лишнего. Не допускается загромождение столов посудой, оборудованием, реактивами и т. п. (ненужными в данный момент для работы), в особенности посудой с концентрированными кислотами и щелочами взрывоопасными и огнеопасными веществами.

17. Подходы для доступа к пожарному оборудованию; ящикам с песком, водопроводным раковинам, электрощитам и т. п. всегда должны быть свободными, заставляться никакими предметами даже на короткое время.

18. В химической лаборатории запрещается проводить работы одному человеку; в комнате должно быть минимум два человека, при этом один из них - ответственный (старший).

19. Уходя из лаборатории, проверьте, не оставлены ли включенными нагревательные приборы, открытыми газовые или водопроводные краны.

20. При проведении опытов необходимо обезопасить себя на тот случай, если прекратится подача воды, электроэнергии, газа, работа вентиляции и т. п. При перерыве в подаче воды или газа перекройте все краны. При прекращении подачи электротока выключите все электроприборы.

2 Правила безопасной работы с едкими веществами

1. К едким веществам относятся кислоты: соляная, азотная, серная, плавиковая и окись хрома (VI); твердые щелочи: едкий натр и едкое кали, их концентрированные растворы и раствор аммиака, а также бром и его растворы. Едкие вещества, попадая на кожу, вызывают ожоги, напоминающие термические. Особая опасность их заключается в возможности поражения глаз.

2. Для предупреждения ожогов при любых работах с едкими веществами все работающие обязаны пользоваться предохранительными очками (или защитными экранами из оргстекла), резиновыми перчатками, а в некоторых случаях прорезиненными передниками и резиновыми сапогами (при перемешивании и переноске кислот и щелочей). Выполнение работ с кислотами и щелочами без предохранительных очков запрещается.

3. Бутыли с кислотами, и щелочами следует хранить в исправных корзинах или обрешетках, переносить только вдвоем, а перевозить на специально оборудованной тележке.

4. Переливать кислоты и щелочи из больших бутылей в мелкую тару необходимо при помощи сифонов с грушами или ручных насосов. Водный раствор аммиака, брома, летучие концентрированные кислоты следует переливать только

под тягой. Во всех случаях необходимо надевать очки, перчатки, фартук и иметь при себе противогаз марки «В».

5. Для приготовления растворов серной кислоты ее необходимо приливать в воду тонкой струей при непрерывном перемешивании, чтобы не было местного перегревания и выброса кислоты на работающих. Приливать воду в серную кислоту запрещается.

6. Отработанные кислоты и щелочи следует собирать отдельно и после нейтрализации сливать в канализацию.

7. Растворять щелочи следует медленным прибавлением к воде небольших кусков ее при непрерывном перемешивании. Большие куски щелочи разбивают из мелкие под тканью (бельтинг).

8. Плавиковая кислота вызывает трудно заживающие раны, а в легких – воспаление. При попадании плавиковой кислоты на кожу ее обмывают сильной струей воды и прикладывают компресс из 5%-ного раствора соды.

9. При мойке посуды хромовой смесью необходимо остерегаться попадания ее на кожу, обувь, одежду.

3 Правило безопасной работы с сильнодействующими ядовитыми веществами (СДЯВ)

При работе с сильнодействующими ядовитыми веществами (синильная кислота и ее соли, меркаптофос, сероуглерод, окислы мышьяка и др.) необходимо соблюдать особую осторожность и выполнять требования «Инструкций о порядке выдачи разрешений органами милиции на производство, сбыт, приобретение, хранение и перевозку СДЯВ и ОВ гражданскими ведомствами».

4 Правила безопасности при работах, которые могут сопровождаться взрывом и самовозгоранием

1. При всех работах, которые могут сопровождаться взрывом, необходимо надевать защитные маски, работать за щитками и экранами, предусматривать необходимые ограждения или помещать приборы в специальные кабины.

2. Не следует нагревать или просто смешивать горючие вещества с сильными окислителями, так как это может привести к самовозгоранию или взрыву,

3. Аммиачный раствор окиси серебра перед каждым опытом готовить заново в количестве, необходимом для опыта, так как при хранении в нем образуется гремучее серебро.

4. Химическая посуда, применяемая для работы под повышенным давлением или разрежением, должна предварительно проходить испытание на прочность. Следует пользоваться только круглодонными колбами, а при обыкновенной температуре толстостенной посудой.

5. При работах с масляными или парафиновыми банями исключить попадание воды. Небольшое количество воды при нагревании под слоем масла перегревается и происходит выброс горячего масла.

6. Сосуды, в которых находились легковоспламеняющиеся жидкости, содержат взрывчатые смеси; поэтому их нельзя оставлять без промывки водой.

7. Необходимо помнить, что диметиловый, диэтиловый и другие простые эфиры

при хранении образуют перекиси, которые могут явиться причиной сильных взрывов, происходящих чаще всего в конце перегонки эфира. Поэтому перед употреблением простых эфиров необходимо проверить содержание в них перекисей и, обнаружив их, удалить. Нагревание производится только на горячей бане, после того как источник обогрева удален на расстояние не менее 5м.

8. Необходимо помнить, что некоторые горючие пары и газы дают вспышки даже при отсутствии открытого пламени или искры в зависимости от температуры и давления. Повышенной способностью к самовозгоранию обладают промасленные и испачканные окислителями тряпки, полотенца, спецодежда.

5 Правила безопасности работы с огне- и взрывоопасными веществами

1. При работе с горючими веществами и особенно легковоспламеняющимися жидкостями запрещается нагревать их на голом огне или на сетке и хранить вблизи открытого пламени. Такие вещества нагревают и отгоняют на водяной, масляной или воздушной бане с электрообогревом с закрытыми нагревательными и тоководущими частями.

2. Все работы с легковоспламеняющимися и горючими веществами (бензол, нитробензол, толуол, ксилол, хлороформ, диметиловый и диэтиловый эфиры, спирты, эфиры органических кислот и т. п.) должны проводиться только в вытяжном шкафу и при отсутствии открытого огня.

3. При нагревании легковоспламеняющихся жидкостей в количестве более 0,5 л необходимо под прибор ставить кювету достаточной емкости, в которую стекает жидкость в случае аварии. Сосуды после работы должны немедленно мыться.

4. При случайном пролипании огнеопасных жидкостей необходимо немедленно выключить все нагревательные приборы и горелки, а место пролива посыпать песком, который сразу же убирают деревянными лопатами. При возникновении пожара вызывать пожарную охрану и сбивать пламя огнетушителями, песком, асбестовым одеялом. Для жидкостей, не смешивающихся с водой, запрещается применять воду.

5. Почти все горючие жидкости летучи и оказывают вредное действие на организм человека, поэтому работы с ними необходимо проводить только в вытяжном шкафу.

Отсутствие вентиляции и применение коротких холодильников может привести к образованию в воздухе взрывоопасных смесей и взрывам.

6. Горючие вещества запрещается хранить вблизи огня и нагревательных приборов: термостата, электропечи, батареи отопления и т. п. На рабочем месте разрешается держать горючие вещества в том количестве, которое необходимо для работы в данный момент. Хранить горючие жидкости в лаборатории разрешается (в количестве, не превышающем суточную потребность) в толстостенной посуде, помещенной в закрытые металлические ящики. Металлические ящики должны быть установлены вдали от выходов, чтобы не загромождать проходы. Эфир хранить в склянке, закрытой корковой пробкой, в которую вставлена трубка, оттянутая в капилляр или хлоркальциевая трубка.

Стенки и дно ящика должны быть выложены листовым асбестом. На внутренней стороне крышки ящика прикрепляется этикетка с указанием количества, разрешенного к хранению.

7. Категорически запрещается хранение в лабораторных помещениях низкокипящих веществ (дивинила, изопрена, диэтилового эфира, ацетона и т. п.). По окончании работы эти вещества должны быть вынесены на хранение в отдельное помещение (склад).

8. Диэтиловый (серный) эфир следует хранить изолированно от других веществ в холодном и темном помещении, так как при хранении его на свету образуется взрывчатое вещество – перекись этила.

9. Доставка горючих веществ со склада в лабораторию производится в стеклянной посуде, помещенной в железный футляр с песком.

10. Металлоорганические соединения хранятся в запаянных ампулах, которые зарываются в песок не менее чем на половину своей высоты, а металлический ящик плотно закрывается крышкой. Переносится ящик аккуратно без встрясок.

11. Переливание небольших количеств горючих жидкостей разрешается проводить только вдали от огня, при переливании больших количеств легковоспламеняющихся жидкостей все горелки и плитки в помещении должны быть потушены.

12. При работе с огнеопасными жидкостями всегда учитывать, что колба в процессе работы может треснуть или разорваться, поэтому между ней и наблюдателем нужно ставить кусок асбеста, чтобы горящая жидкость не попала на одежду.

13. При работе с масляными банями обязательно помещать в баню термометр и следить, чтобы масло не нагревалось выше температуры воспламенения.

14. Запрещается выливать горючие жидкости в канализацию. Отработанные жидкости должны быть собраны в специальную герметично закрываемую посуду, которую в конце рабочего дня следует удалить из лаборатории.

6 Правила безопасной работы с горючими газами и парами

1. Не зажигать водород и другие горючие газы или пары без предварительного испытания на чистоту в пробирке.

2. При сборке приборов для опытов с горючими газами и парами необходимо применять огнепреградители – предохранительные трубки с медными сетками (для ацетилена брать железную сетку). Запрещается пользоваться песчаными банями для нагрева колб, мыть посуду с применением песка.

3. Прежде чем добавлять в газометр какой-либо газ, обязательно испытать имеющийся газ в газометре, взяв пробу в пробирке.

4. Газы в газометре хранить под напором воды, находящейся в воронке.

5. Во избежание получения взрывоопасной смеси, заполняя газометр новым газом, необходимо сменить воду (см. табл. 3).

Прежде чем пропустить газ через сосуды, в которых ранее находились какие-либо газы, необходимо их из них удалять продуванием или просасыванием.

7 Правила безопасности при работе с жидким кислородом, азотом и воздухом

1. Жидкие воздух и кислород при соприкосновении с органическими веществами, маслом, жирами образуют взрывоопасные смеси, поэтому необходимо оберегать сосуды со сжиженным воздухом или кислородом от попадания в них органических соединений. Все работы следует проводить в чистой спецодежде, защитных очках и перчатках, ни в коем случае не допуская каких-либо загрязнений.

Жидкие воздух, кислород и азот при попадании на кожу вызывают обмороживание, поэтому нельзя допускать попадания их на кожу и особенно в глаза.

2. Стекланные сосуды Дьюара и другие стекланные и кварцевые с двойными стенками сосуды, предназначенные для жидких газов и охлаждающих смесей, должны быть помещены в защитный футляр, в чистом сухом виде. Пользоваться такими сосудами без защитных футляров запрещается.

3. Наливать жидкие газы (воздух, кислород, азот) в сосуды Дьюара следует только через металлическую воронку, не соприкасающуюся со стенками сосуда. Трубка воронки должна быть длиннее горловины сосуда.

4. Охлаждение органических жидкостей жидким воздухом производить при помощи медного змеевика, погружаемого в соответствующую органическую жидкость. Через змеевик пропускается жидкий воздух. Запрещается применять жидкий

азот для охлаждения ловушек или других сосудов, предназначенных для конденсации низкокипящих органических веществ, так как при этом в охлаждаемых сосудах может конденсироваться кислород из воздуха.

5. Применять для охлаждения чистый, не разбавленный азотом жидкий кислород запрещается.

Применение чистого кислорода разрешается только для приготовления смеси с жидким азотом для повышения ее температуры кипения (1 : 3).

6. Хранить в рабочих помещениях более одного сосуда Дьюара с жидкими газами не разрешается. Сосуды с жидкими газами должны быть постоянно закрыты колпачками. Сосуд с жидким кислородом должен иметь надпись «кислород».

В лабораториях, в которых проводятся работы с применением жидкого кислорода, особо тщательно должна поддерживаться чистота.

7. Работу с жидким кислородом необходимо проводить в чистой спецодежде, руки должны быть вымыты с мылом.

Не допускается загрязнение сосудов для жидких газов маслом и другими органическими веществами.

На рабочем месте не должны находиться промасленные концы, ветошь и другие горючие материалы.

8 Правила безопасной работы с ртутью

1 Металлическая ртуть широко применяется в лабораторной практике как «открытом виде, так и в приборах. Пары ртути и большинство ее соединений (соли) имеют высокую токсичность кумулятивного действия. Предельно допустимая концентрация паров ртути в воздухе рабочих помещений **0,01**

мг/м³.

2. Пары ртути поглощаются штукатуркой, деревом, тканями, ржавчиной и другими веществами, создавая источники отравлений при последующей десорбции. Металлическая ртуть при падении на пол разбивается на мельчайшие капельки, способные проникать в поры, трещины стен, полов, мебели, откуда она затем испаряется. Для работы с ртутью отводятся отдельные специально подготовленные помещения, соответствующие требованиям Инструкции по устройству этих помещений.

Приборы, в которых ртуть закрыта (манометры), разрешается устанавливать в общих помещениях на эмалированных или окрашенных противнях с высокими бортами.

3. Ртуть хранят в склянках с притертой пробкой и с колпаком, помещая в каждую не более 1 кг. Склянку с ртутью хранят в резиновом мешке или в металлической банке в вытяжном шкафу. Запрещается хранить ртуть в склянках и колбах из тонкого стекла, а также в открытых сосудах под слоем воды.

4. Не допускается хранение в рабочих помещениях неиспользуемых или разбитых приборов с ртутью.

5. Случайно пролитая ртуть должна быть немедленно собрана при помощи стеклянной ловушки (двухгорлой склянки) с грушей или другим навесом. Мельчайшие частицы ртути собираются амальгамированными пластинками меди. После чего пол обрабатывается 3,0%-ным раствором перманганата калия с добавлением 5 мл концентрированной соляной кислоты на 1 л раствора или 20%-ным раствором хлорида железа (III). После демеркуризации в помещении должен быть проведен анализ воздуха на присутствие ртути. Работы в помещении можно продолжать только после отрицательного результата анализа воздуха на ртуть.

6. В помещениях, где работают с открытой ртутью, производят периодический анализ воздуха не реже четырех раз в год. При обнаружении в воздухе паров ртути в концентрации выше допустимой работы прекращаются и производится демеркуризация помещения и анализ воздуха.

7. Работают с ртутью в наглухо застегнутом халате и в шапочке (или в косынке), а с ядовитыми солями еще и в резиновых перчатках. По окончании работы и перед едой следует мыть руки и лицо теплой водой с мылом, а рот полоскать разбавленным раствором перманганата калия. Для индивидуальной защиты при больших концентрациях паров ртути работающие применяют промышленный противогаз марки «Г» (активированный уголь, пропитанный йодом).

8. Инвентарь для уборки помещений, предназначенных для работы с ртутью, не может быть использован для уборки других помещений и хранится в нижних отделениях вытяжного шкафа. Для отличия этот инвентарь окрашивается в красный цвет.

9. Работающие с ртутью подвергаются медицинскому осмотру не реже одного раза в год.

9 Правила безопасной работы со стеклянной химической посудой

1. Чтобы избежать травмирования при резании стеклянных трубок, сборке и

разборке приборов и деталей из стекла, необходимо соблюдать следующие меры безопасности:

а) стеклянные трубки можно ломать только после надреза их напильником или специальным ножом для резки стекла, предварительно защитив руки полотенцем;

б) острые края трубок необходимо сплавить на газовом пламени и охладить на асбесте.

2. При закрывании тонкостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла ближе к пробке; используя для защиты рук полотенце.

3. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.

4. При перемешивании жидкостей необходимо пользоваться воронкой, устанавливаемой в фарфоровый треугольник или кольцо штатива над приемником жидкости.

5. При переносе сосуда с горячей жидкостью необходимо пользоваться полотенцем, держа сосуд за дно и горловину.

6. Работы, при которых возможно повышение давления в сосуде, перегрев и поломка с разбрызгиванием горячих жидкостей, необходимо вести в вытяжном шкафу, устанавливая предохранительные щитки из пластмассы.

7. При смешении и разбавлении веществ, сопровождающихся выделением тепла, следует пользоваться термостойкой стеклянной или фарфоровой посудой.

8. Все сосуды, находящиеся под вакуумом, необходимо обернуть металлической сеткой, а при вакуумперегонках с водоструйным насосом необходимо перед ними ставить ловушку, чтобы вредные химические вещества не попадали в канализацию.

9. Перед пайкой стеклянных сосудов, в которых хранились и содержались легковоспламеняющиеся жидкости или горючие газы, необходимо полностью освободить их от содержимого и продуть азотом.

10. В стеклянные ампулы разрешается запаивать сконденсированные газообразные вещества, имеющие температуру кипения не ниже 20°. Вещества, разлагающиеся при нагревании со взрывом, запаивать в ампулы запрещается.

11. При запаивании, вскрытии и хранении ампул следует пользоваться соответствующими инструкциями при работе с Запаянными ампулами.

10 Правила безопасной работы с электрооборудованием и электроприборами

1. Электрический ток может вызывать пожар, взрыв и поражение людей. Причины несчастных случаев:

а) короткое замыкание, потребление тока большей силы, чем положено сечением провода, пользование неисправными розетками и т. п.;

б) взрывоопасные смеси газов в помещении, трансформаторное масло вблизи горящего провода; неисправная газовая труба;

в) прикосновение руками или металлическими предметами к оголенным проводам или корпусам незаземленного оборудования (поражение током);

г) нарушение правил пользования электроприборами.

2. При обнаружении дефектов в изоляции проводов, рубильников, розеток,

вилки и другой арматуры, в заземлении и ограждении следует немедленно обращаться к дежурному электрику.

3. Все неисправности электроприборов, арматуры, электросети и прочего электрооборудования устраняются только электромонтером.

4. На установках высокого напряжения следует вывешивать плакаты с изображением красной зигзагообразной стрелы и подписью «Не трогать – смертельно!».

5. Переносные лампы должны иметь напряжение не выше 36 в, для сырых помещений – 12 в.

6. Запрещается: а) употреблять «жучки» вместо пробок; б) работать вблизи открытых токопроводящих частей; в) загромождать подступы к электрощитам; г) открывать электрощиты; д) вешать на электропровода и приборы посторонние вещи.

7. В случае перерыва в подаче тока или выхода одной фазы все электроприборы и моторы должны быть немедленно выключены.

8. В случае загорания проводов или электроприборов немедленно их обесточить и гасить сухим углекислотным огнетушителем и покрывалом из асбеста.

9. При поражении человека электрическим током необходимо выключить рубильник на электрощите, к которому подключены провода, поразившие человека. При потере сознания применить искусственное дыхание и вызвать врача.

11 Противопожарные меры

1. Если пролито значительное количество легковоспламеняющейся жидкости, то: а) немедленно погасить в помещении все горелки и выключить электрические нагреватели; б) закрыть двери, открыть форточки и окна; в) собрать пролитую жидкость полотенцем или тряпкой, выжимать над широким сосудом, из которого затем перелить жидкость в склянку с пробкой; г) проветривание прекратить только после полного исчезновения запаха пролитой жидкости в помещении.

2. В случае воспламенения горючей жидкости:

а) погасить нагревательные приборы и горелки;

б) убрать находящиеся вблизи горючие вещества и материалы;

в) прикрыть пламя одеялом или засыпать песком, если этих мер недостаточно – воспользоваться углекислотным огнетушителем. Спирты и другие горючие жидкости, растворимые в воде, можно гасить водой. Пенные огнетушители непригодны для тушения горючих спиртов.

3. Загоревшиеся фосфор и щелочные металлы гасить песком или асбестовым одеялом.

4. Если загорятся провода, надо прежде всего выключить ток; применять жидкопенные огнетушители;

5. Если загорится платье:

а) не бежать;

б) гасить пламя обертыванием одеялом, пальто и т. п.; пользоваться огнетушителем для этой цели нельзя;

в) если пострадавший начинает бежать, не давая себя тушить, задержать его и принять меры к тушению.

6. Во всех лабораториях обязательно должны быть сухой песок с совками, одеяла и огнетушители. Средства тушения пожара должны быть в исправности и находиться на видном и доступном месте.

Запрещается загромождать доступ к противопожарному оборудованию и водопроводным раковинам.

7. В случае возникновения пожара немедленно сообщить по телефону в пожарную часть и до прибытия пожарных приступить к тушению пожара своими силами.

12 Оказание первой помощи

1. При химических ожогах необходимо сразу же обильно промыть пораженное место водой и обработать спиртом; при тепловых ожогах подверженное место обильно обработать спиртом и немедленно обратиться к врачу.

2. При химическом поражении глаз необходимо немедленно обильно промыть глаза водой и обратиться в медпункт.

3. При засорении глаз твердыми частицами немедленно обратиться к врачу, не тереть глаза и не делать самому попыток к удалению твердых частиц, так как это может вызвать осложнение!

4. При отравлении химическими веществами необходимо немедленно вызвать врача и одновременно приступить к оказанию первой помощи. Если отравление вызвано вдыханием ядовитых паров или газов, необходимо тотчас же пострадавшего вынести на свежий воздух, если же оно произошло в результате попадания яда внутрь, вызвать рвоту и дать противоядие, в случае необходимости сделать искусственное дыхание (искусственное дыхание противопоказано при отравлении хлором, фосгеном и некоторыми другими газами).

5. Приступая к работе с тем или иным ядовитым веществом или продуктами, его образующими, работающий должен хорошо знать меры оказания первой помощи, уметь ее оказывать и иметь в аптечке необходимые медикаменты (противоядия).

МЕРЫ ОКАЗАНИЯ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ

Вид поражения	Меры первой помощи	Примечание
Ожоги: огнем, паром, горячими предметами:		При больших поверхностях ожога обязательно вызвать врача
а) первой степени (краснота)	Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторять смачивание.	То же
б) второй степени (пузыри)	То же. Аналогично обрабатывать 3—5%-ным раствором _перманганата калия или 5%-ным раствором танина.	
в) третьей степени (разрушение тканей)	Покрыть рану стерильной повязкой и вызвать врача	
кислотами (серной, азотной, фосфорной)	Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-ным раствором бикарбоната натрия	
щелочами	Промыть обильно водой При ожогах глаз промыть их струей воды. При ожоге кислотами промывание производить 3%-ным раствором бикарбоната натрия. При ожоге щелочами для промывания применять 2%-ный раствор борной кислоты	
Отравления:		
альдегидами	Дать выпить стакан 0,2%-ного раствора аммиака и затем молока	Во всех случаях вызвать врача
аммиаком	Дать выпить большое количество воды с добавлением уксуса или лимонного сока, чтобы вызвать рвоту. Давать растительное масло, молоко или яичный белок. При вдыхании аммиака вынести пострадавшего на свежий воздух и предоставить покой	То же

анилином	При попадании его в органы пищеварения вызвать рвоту и дать слабительное (из солей). Не давать спирта и растительных масел. Вдыхание кислорода. Искусственное дыхание. При попадании в дыхательные пути вынести на свежий воздух; абсолютный покой, вдыхание кислорода; сердечные средства: камфора, кофеин	
бензолом	То же, что для анилина	
йодом	Вызвать рвоту, давать 1%-ный раствор гипосульфита натрия, крахмальный клейстер, молоко	
карболовой кислотой (фенол)	Вызвать рвоту. Давать большое количество воды, известковой воды или раствора известкового сахара (до 20 г). Можно заменить суспензией окиси магния (75 г) в воде (500 см ³) по одной столовой ложке через каждые 5 мин. Дать пить разбавленный водный раствор перманганата калия (1 : 4000)	
кислотами	Полоскать рот водой или 5%-ным раствором бикарбоната натрия. Пить молоко, суспензию окиси магния (Юг) в воде (150 см ³), известковую воду, растительное масло, жидкое мучное тесто	
наркотиками (эфир, хлороформ, спирты, «снотворные» и т. п.)	Дать 0,03 г фенамина или 0,1 г коразола, или 30 капель кордиамина, или 0,5 г камфары. Дать крепкий чай или кофе. Искусственное дыхание и вдыхание кислорода	
нитро соединениями	Вызвать рвоту. Дать слабительное (соли). Не давать спирта, жиров, растительных масел	

окислами азота, парами азотной кислоты	Покой. Дать 2 г норсульфазола, сульфазола, сульфазина или сульфидина. Вдыхание кислорода	
окисью углерода, этиленом, ацетиленом, светильным газом	Перенести на свежий воздух. Вдыхать кислород или карбоген (смесь O_2 и 6%-иоп CO_2); искусственное дыхание	
ртути соединениями	Дать три сырых яйца с молоком (около 1 л). Вызвать рвоту. Лучше дать свежеприготовленное противоядие Стрижижевского	
сероводородом	Дать кислород и одновременно проводить искусственное дыхание	
хлором, бромом	Промыть рот 3%-ным раствором бикарбоната натрия и взвесью окиси магния в воде. Дать молоко и суспензию: 10 г окиси магния в 150 $см^3$ воды. Покой. Вдыхание кислорода	
цианистоводородной (синильной) кислотой и ее солями	Дать 1%-ный раствор серноватистокислого натрия или 0,025%-ный раствор перманганата калия, подщелоченный бикарбонатом натрия. Вызвать рвоту. С ваты дать вдыхать амилнитрит в количестве до 0,5 $см^3$, т. е. до 10 капель. Искусственное дыхание	
щавелевой кислотой	Вызвать рвоту. Дать известковое молоко, "касторовое масло"	
Ранения: небольшие порезы	Очистить рану механически, применяя стерильную марлю. Смазать поверхность раны 3,5%-ной йодной настойкой. Промыть мылом и водой, присыпать белым стрептоцидом или порошком другого сульфамидного препарата, покрыть стерильной марлей и бинтом	Обращаться к врачу
большие порезы с сильным кровотечением	Наложить жгут выше раны, покрыть стерильной, марлей и вызвать врача	

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Цель работы

Ознакомление с кинетическими закономерностями протекания химических реакций. Экспериментальное исследование влияния изменения концентрации реагирующих веществ и температуры на время протекания реакций и ее скорость.

2. Задание

- 2.1. Провести реакцию между тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и серной кислотой H_2SO_4 , меняя концентрацию реагирующих веществ и температуру.
- 2.2. Графически проиллюстрировать зависимость времени протекания реакции от концентрации реагирующих веществ и температуры.
- 2.3. Сделать вывод о влиянии температуры и концентрации на скорость химической реакции.

3. Теоретическая часть

Знания о скорости химических реакций помогают определять экономическую эффективность производства тех или иных веществ, находить способы управления технологическими процессами, прогнозировать протекание реакций, происходящих вокруг нас.

Скорость химических реакций измеряется изменением концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции в единицу времени, поэтому средняя скорость реакции может

быть выражена как

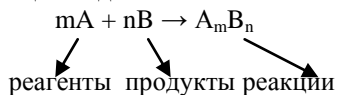
$$V_{cp} = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

где C_2 и C_1 – концентрации реагирующих веществ (продуктов) в моменты времени t_2 и t_1 соответственно.

Знаки (–) и (+) показывают, концентрации каких веществ, исходных или продуктов, используются для расчета скорости реакции. Поскольку концентрация веществ обычно измеряется в молях на литр, а время в секундах, то размерность скорости реакции будет $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. На скорость реакции влияют многие факторы, главными из которых являются природа реагирующих веществ, их агрегатное состояние, среда, в которой протекает реакция, концентрация взаимодействующих веществ, температура, наличие катализаторов, давление в случае газовых реакций, степень измельчения в случае твердых веществ и т. д.

Влияние концентрации на скорость химических реакций выражается через закон действующих масс: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ с учетом их природы и стехиометрических коэффициентов*. Закон действующих масс является основным законом химической кинетики.

Таким образом, для реакции вида



скорость выражается следующим кинетическим уравнением:

$$V = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n,$$

где V – скорость реакции;

$[\text{A}]$, $[\text{B}]$ – концентрации реагирующих веществ, моль/л;

m , n – стехиометрические коэффициенты;

k – константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ и температуры.

Нетрудно заметить, что при условии, когда концентрации всех реагирующих веществ или произведение их концентраций равны 1 моль/л, уравнение скорости примет вид $V = k$, т. е. константа скорости реакции будет численно равна скорости, что определяет физический смысл константы.

Закон действующих масс учитывает лишь концентрации газообразных или растворенных веществ и не учитывает концентрации твердых веществ, ибо их концентрация постоянна и они реагируют лишь с поверхностью. Состояние твердого вещества или степень развития его поверхности учитывается константой скорости реакции.

Важным фактором, влияющим на скорость реакций, является температура. Повышение температуры увеличивает количество активных молекул (за счет роста их кинетической энергии) и приводит к возрастанию частоты их столкновений, что существенно повышает скорость реакции. Голландский физикохимик Я. Вант-Гофф (первый нобелевский лауреат по химии) опытным путем установил, что изменение температуры на 10°C приводит к изменению скорости большинства химических реакций в среднем в 2–4 раза.

Отношение, показывающее, во сколько раз меняется скорость реакции при изменении температуры на 10°C , называется температурным коэффициентом (γ).

Правило Вант-Гоффа математически выражается следующей формулой:

$$V_{t_2}^0 = V_{t_1}^0 \gamma \frac{\Delta t^0}{10}$$

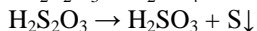
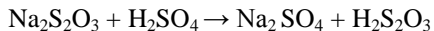
где $V_{t_1}^0$, $V_{t_2}^0$ – скорость реакции при температурах t_1^0 и t_2^0 соответственно;

Δt^0 – разница между температурами t_2^0 и t_1^0 ;

γ – температурный коэффициент реакции (его величина обычно лежит в пределах 2–4).

4. Порядок выполнения работы

Исследование зависимости скорости реакции от концентрации веществ и температуры проводится на примере реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой:



Эта реакция протекает в две стадии. Образующаяся по первой стадии тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является неустойчивым соединением и распадается на сернистую кислоту H_2SO_3 и элементарную серу S, частички которой сразу же начинают коагулировать (слипаться), что приводит сначала к легкому помутнению раствора (опалесценции), а затем к выпадению непрозрачного осадка.

Скорость реакции определяется по времени ее протекания, где началом является момент соединения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а окончанием – появление первых признаков помутнения раствора.

Для приобретения навыков регистрации времени реакции проведите тренировочный опыт, взяв в пробирку 10 капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Затем добавьте 10 капель воды, перемешайте и добавьте 1 каплю H_2SO_4 , отметив этот момент по часам с секундной стрелкой. Внимательно следите за изменением состояния раствора. При первых признаках помутнения отметьте по часам, сколько времени прошло с момента начала реакции.

Опыт 1. Зависимость времени протекания реакции от концентрации реагирующих веществ.

Возьмите сухую пробирку, внесите 5 капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавьте 10 капель воды, перемешайте и добавьте 1 каплю H_2SO_4 . Отметьте время начала и конца реакции. Повторите опыт и запишите полученные данные в табл. 1 (в графу «Время» запишите среднее время протекания реакции из двух опытов).

Проведите два опыта, взяв 10 капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 5 капель воды, и два опыта, взяв только 15 капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (во всех случаях добавляется 1 капля H_2SO_4 . Средние данные занесите

в таблицу 1.

Таблица 1

№ опыта	Количество веществ в пробирке, капель			Среднее время протекания реакции, с
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4	
1	5	10	1	
2	10	5	1	
3	15	–	1	

Опыт 2. Зависимость времени протекания реакции от температуры.

Все опыты этой серии проводятся при одной и той же концентрации (10 капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 10 капель H_2O).

Возьмите две пробирки, приготовьте растворы указанной концентрации. Затем опустите пробирки в стакан с водопроводной водой на 3–4 мин, одновременно опустив в этот стакан термометр. Через 3–4 мин возьмите одну пробирку, добавьте в нее 1 каплю H_2SO_4 и отметьте время протекания реакции. Повторите опыт с другой пробиркой. Средние данные занесите в таблицу 2.

Таблица 2

№ опыта	Температура реагирующих веществ, °С	Время протекания реакции, с
1		
2		
3		

Добавьте в стакан теплой воды, так чтобы температура повысилась примерно на 10°C (контролируйте по термометру). Опустите в стакан на 3–4 мин две пробирки с приготовленным раствором и проведите аналогичный опыт. Повысьте температуру воды в стакане еще на 10°C и проведите заключительный опыт. Средние данные всех опытов занесите в таблицу 2

По данным проведенных опытов постройте два графика: зависимость времени протекания реакция от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и зависимость времени протекания реакции от температуры.

Сделайте выводы о влиянии концентрации и температуры на скорость химической реакции.

5. Содержание отчета

Отчет включает в себя следующие разделы: цель работы, задание, описание опытов и уравнений реакции, таблицы и графики.

Контрольные вопросы

1. Что называется скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит?
2. Сформулируйте закон действия масс.
3. В чем заключается физический смысл константы скорости химической реакции? От каких факторов она зависит?
4. Что такое температурный коэффициент скорости реакции?
5. Реакция протекает по уравнению $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. Вычислите, как изменится скорость прямой реакции, если концентрацию N_2 увеличить в 3 раза, а H_2 в пять раз.
6. Рассчитайте, во сколько раз уменьшится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза.
7. В два сосуда одной и той же вместимости введены: в первый – 1 моль газа А и 2 моля газа В, во второй – 2 моля газа А и 1 моль газа В. Температура в обоих сосудах одинакова. Будет ли различаться скорость реакции между газами А и В в этих сосудах, если скорость реакции выражается: а) уравнением $v_1 = k_1 [\text{A}][\text{B}]$; б) уравнением $v_2 = k_2 [\text{A}]^2 [\text{B}]$? Объясните почему.
8. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость химической реакции, протекающей в газовой фазе, если температуру повысить от 10 до 100 °С? (Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Цель работы

Исследование влияния изменения концентрации реагирующих веществ и температуры на химическое равновесие.

2. Задание

2.1. Провести реакцию между хлорным железом FeCl_3 и роданистым аммонием NH_4CNS , поочередно меняя концентрацию реагирующих веществ.

2.2. Провести реакцию между йодом и крахмалом, нагревая и охлаждая реагирующие вещества.

2.3. Сделать вывод о влиянии исследованных факторов на химическое равновесие.

3. Теоретическая часть

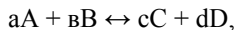
Химические реакции могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Реакции, протекающие только в одном направлении и идущие до конца, называются необратимыми.

Судить о необратимости реакции можно по характеру образовавшихся продуктов: если хотя бы один из продуктов выпадает в осадок, выделяется в виде газа или в ходе реакции образуется малодиссоциируемое вещество (например, вода), то данная реакция будет протекать необратимо в сторону образования перечисленных продуктов. Очевидно, что любая необратимая реакция заканчивается в момент израсходования реагирующих веществ или хотя бы одного из них.

Обратимыми называются реакции, которые одновременно протекают в прямом и обратном направлениях. В этом случае в начальный момент времени, когда концентрация

исходных веществ максимальна, а продуктов реакции еще нет, скорость прямой реакции будет наибольшей, а скорость обратной реакции – нулевой. По мере расходования исходных веществ концентрация продуктов будет возрастать, а скорость прямой и обратной реакции соответственно уменьшаться и увеличиваться. Наконец наступит такой момент, когда они сравняются. Это означает, что система пришла в состояние, которое называется химическим равновесием. Таким образом, химическое равновесие – это такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости противоположных реакций равны.

При неизменных внешних условиях положение равновесия сохраняется сколько угодно долго. При этом необходимо помнить, что, несмотря на отсутствие внешних признаков протекания реакций (тепловой эффект, изменение объема, окраски и т. д.), процессы в системе продолжают идти с одинаковой скоростью в обоих направлениях. Такое равновесие называется динамическим, или подвижным. Если представить химическую реакцию в общем виде



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты,
то согласно закону действующих масс скорость прямой реакции (V_1) будет выражаться уравнением

$$V_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

где k_1 – константа скорости прямой реакции;
 $[A], [B]$ – молярные концентрации реагирующих веществ А и В, моль/л.

Скорость же обратной реакции (V_2) будет выражаться уравнением

$$V_2 = k_2 [C]^c [D]^d,$$

где k_2 – константа скорости обратной реакции;
 $[C], [D]$ – молярные концентрации продуктов реакции.

Поскольку в момент равновесия скорости прямого и обратного процессов равны, т. е.

$$V_1 = V_2, \text{ то}$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d,$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_p$$

Соотношение двух постоянных величин k_1 и k_2 является тоже величиной постоянной и называется константой равновесия K_p . Молярные концентрации веществ, входящие в выражение константы равновесия, называются равновесными концентрациями.

При изменении внешних условий (концентрации веществ, температуры, давления) равновесие нарушается и ускоряется та из реакций (прямая или обратная), которая возвращает систему в равновесное состояние. Переход из одного равновесного состояния в другое называется смещением, или сдвигом равновесия. Определить, в сторону какого процесса (прямого или обратного) произойдет сдвиг равновесия, позволяет принцип Ле-Шателье:

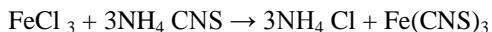
при изменении внешних условий в равновесной системе ускоряется тот из процессов, который

противодействует внешнему воздействию, т. е. стремится вернуть систему в состояние равновесия.

4. Порядок выполнения работы

Опыт 1. Влияние изменения концентрации веществ на химическое равновесие.

В качестве примера используется реакция между хлорным железом $FeCl_3$ и роданистым аммонием $NH_4 CNS$, в результате которой образуется ярко окрашенный роданид железа $Fe(CNS)_3$



Для наблюдения за ходом реакции взять в пробирку 15–20 капель раствора NH_4CNS , добавить 3–5 капель раствора FeCl_3 и перемешать. Полученный раствор (он обычно получается слишком интенсивно окрашенным) разбавить водой до получения такой окраски, как у крепко заваренного чая. Полученный раствор разделить примерно поровну на четыре пробирки, одна из которых будет являться контрольной. В остальные три пробирки добавить соответственно:

- в первую – несколько капель насыщенного раствора FeCl_3 ;
- во вторую – одну лопаточку кристаллов NH_4CNS ;
- в третью – две лопаточки кристаллов NH_4Cl .

Сравните изменение цвета в этих трех пробирках с контрольной пробиркой и сделайте вывод о смещении химического равновесия. Результаты занесите в таблицу 3.

Напишите выражение для константы равновесия исследованной реакции.

Таблица 3

№ пробирки	Что добавлено	Изменение интенсивности окраски (по сравнению с контрольной пробиркой)	Направление смещения равновесия (вправо, влево)
1	FeCl_3		
2	NH_4CNS		
3	NH_4Cl		

Опыт 2. Влияние изменения температуры на химическое равновесие.

Опыт проводится на примере реакции между йодом и крахмалом (процесс экзотермический):

йод + крахмал ↔ окрашенный комплекс, $\Delta H < 0$.

Налейте в пробирку 2 мл раствора крахмала и по каплям, постоянно перемешивая содержимое, добавляйте йодную воду до получения устойчивой синей окраски. Разделите содержимое пополам. Одну из пробирок оставьте в качестве контрольной, а вторую, не забывая перемешивать, нагрейте в стакане с горячей водой. Постарайтесь добиться полного обесцвечивания комплекса. Затем одну пробирку охладите под струей воды из крана, стараясь добиться полного восстановления окраски по сравнению с контрольной пробиркой.

Повторите цикл нагревание – охлаждение, чтобы убедиться в неоднозначности обратимости процесса.

5. Содержание отчета

Отчет должен содержать: цель работы, задание, описание проведенных опытов с уравнениями реакций и результатами наблюдений. В отчете необходимо привести таблицу с данными, выводы о влиянии изменения концентрации веществ и температуры на химическое равновесие в зависимости от того, концентрация каких веществ (исходных или конечных) изменялась и какой тепловой эффект имеют, соответственно, прямая и обратная реакции.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются обратимыми?
2. Что такое химическое равновесие?
3. Что представляет собой математическое выражение для константы химического равновесия?
4. От каких факторов зависит константа химического равновесия?
5. По какому признаку классифицируют реакции на эндо- и экзотермические?
6. Что называется сдвигом химического равновесия?
7. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.
8. Напишите выражение для константы равновесия системы $O_2 + 4HCl \leftrightarrow 2H_2O_{(пар)} + 2Cl_2$. Вычислите, чему будут равны скорости прямой и обратной реакций, если давление в реакционной смеси увеличить в 3 раза. В сторону какого процесса сместится равновесие?
9. Напишите выражение константы равновесия гетерогенной системы $CaO_{(к)} + 3C_{(к)} \leftrightarrow CaC_{2(к)} + CO_{(г)}$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3 ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

1. Цель работы

Проведение необратимых и обратимых ионообменных реакций и изучить условия, в которых протекает реакция

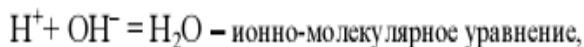
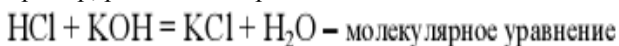
2. Задание

- 1) проведение необратимых и обратимых ионообменных реакций в водных растворах
- 2) изучение влияния условий взаимодействия на состояние равновесия ионообменных реакций

3. Теоретическая часть

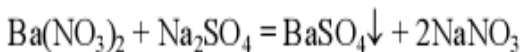
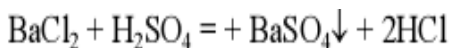
В растворах электролитов реакции протекают между ионами, поэтому сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их уравнений в ионно-молекулярном виде. В таких уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а сильные электролиты – в виде ионов.

Например, реакции нейтрализации записываются так:

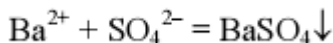


из которого следует, что сущность этого процесса сводится к образованию из ионов водорода и гидроксид-ионов слабого электролита – воды.

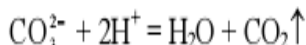
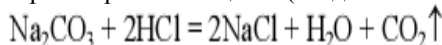
Уравнения реакций:



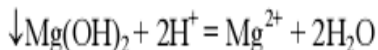
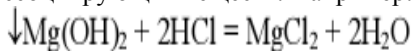
сводятся к одному и тому же процессу образования малорастворимого вещества – сульфата бария:



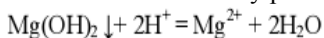
Эти примеры показывают, что ионообменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов, приводящего к образованию малорастворимых веществ (осадков или газов) или молекул слабых электролитов:



В тех случаях, когда малорастворимые вещества или слабые электролиты имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциирующих веществ. Например:



В этой реакции равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита – воды, ионное произведение которой равно 10^{-14} , тогда как $\text{IP}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,5 \cdot 10^{-12}$. Доказательством этому служит расчет константы равновесия реакции (K). Реакция будет протекать в прямом направлении, если $K > 1$. Запишем константу равновесия для реакции в ионном виде:



$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Mg}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}^+]^2}$$

В выражение константы равновесия не входит концентрация твердого вещества и воды. Поэтому выражение константы можно преобразовать:

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Помножим числитель и знаменатель дроби на $[\text{OH}]^{-2}$ и получим следующее

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2}$$

выражение:

Произведение в числителе дроби есть ничто иное как произведение растворимости гидроксида магния ($\text{IP}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$), а в знаменателе – квадрат ионного произведения воды

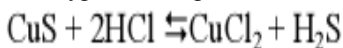
($K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$). Таким образом, константа равновесия ионообменной реакции имеет следующий вид:

$$K = \frac{PP(Mg(OH)_2)}{K_w^2}$$

$PP(Mg(OH)_2) = 5,5 \cdot 10^{-12}$, $K_w = 10^{-14}$. Подставим приведенные значения в уравнение и получим значение константы равновесия:

$$K = \frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{(10^{-14})^2} = 5,5 \cdot 10^{16}$$

следовательно, реакция будет протекать в прямом направлении. В любом случае можно показать, что константа равновесия ионообменной реакции есть отношение константы (или произведения констант) реагентов (PP , $K_{\text{нест.}}$, K_d и т.д.) к константе (или произведения констант) продукта реакции с учетом стехиометрических коэффициентов перед соответствующими веществами в ионном уравнении реакции. Например, для реакции:



$$K = \frac{PP(CuS)}{K_d(H_2S)},$$

где $K_d(H_2S) = K_d^1 \cdot K_d^2$ (K_d^1 – константа диссоциации H_2S по первой ступени, K_d^2 – константа диссоциации H_2S по второй ступени).

Образование и растворение осадков можно объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости: осадок выпадает, когда произведение концентраций ионов превышает PP ; осадок растворяется, если произведение концентраций ионов не достигает величины PP (концентрации ионов при вычислении их произведения берутся в степенях, равных коэффициентам перед формулами ионов в схемах диссоциации).

4. Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение малорастворимых солей

1. Получение солей свинца (II). В две пробирки внести по 2–3 капли раствора нитрата

свинца (II) и прилить в одну раствор йодида калия, в другую – хлорида натрия. Описать ход опыта и наблюдения, написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2. Получение других малорастворимых солей. Пользуясь таблицей растворимости, подобрать реактивы, с помощью которых можно получить сульфид свинца (II), хромат бария, хлорид серебра (I). В пробирках смешать по несколько капель реактивов и наблюдать образование осадков. В отчёте написать

уравнения реакций в молекулярном и ионном виде и отметить окраску образовавшихся осадков.

Опыт 2. Получение малорастворимых оснований

1. *Неамфотерные основания.* В три пробирки внести по 2–3 капли растворов солей: хлорида магния, сульфата меди (II) и нитрата висмута (III); в каждую добавить гидроксид натрия до выпадения осадка. Описать опыт. Отметить цвет и зернистость полученных малорастворимых оснований, написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2. *Амфотерные основания.* Наполнить $\frac{1}{4}$ часть пробирки раствором хлорида хрома (III), добавить раствор гидроксида натрия по каплям до выпадения осадка. Осадок разделить на две части. В одну пробирку с осадком прилить избыток щелочи, в другую – соляную кислоту. Написать уравнения реакций получения гидроксида хрома (III) и его взаимодействия с HCl и NaOH. Повторить и описать опыт с использованием сульфата алюминия и сульфата цинка.

Опыт 3. Получение малорастворимой кислоты

В пробирку налить несколько капель раствора силиката натрия и прибавлять к нему по каплям соляную кислоту. Наблюдать выпадение гелеобразного осадка метакремниевой кислоты. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 4. Ионообменная реакция с образованием газообразного продукта

В пробирку налить несколько капель раствора хлорида аммония, добавить раствор гидроксида натрия и пробирку нагреть на спиртовке, не доводя до кипения. Определить выделяющийся газ по запаху. В отчёте описать опыт и написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5. Получение и растворение малорастворимых веществ

В одну пробирку поместить 5–6 капель раствора сульфата двухвалентного железа (II), а во вторую – столько же капель раствора сульфата меди (II). В обе пробирки добавить по несколько капель раствора сульфида натрия. К полученным осадкам сульфидов FeS и CuS прилить соляную кислоту. Какой из осадков растворился в кислоте?

5. Содержание отчета

Отчет должен содержать: цель работы, задание, описание проведенных опытов. В отчёте записать уравнения всех проведенных реакций в молекулярном и ионном виде. Объяснить различие в растворимости осадков, используя значения произведений растворимости сульфида железа ($5 \cdot 10^{-18}$) и сульфида меди ($6,3 \cdot 10^{-36}$).

Контролирующие задания

1. Приведите два примера реакций с образованием практически нерастворимых и малорастворимых солей. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.
2. Приведите по одному-два примера реакций с образованием практически нерастворимых и малорастворимых кислот и оснований. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.
3. Приведите два примера реакций с образованием газообразных малорастворимых в воде веществ. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.
4. Приведите три примера реакций с образованием слабых электролитов. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.
5. Приведите по одному примеру реакций перевода кислой и основной соли в нормальные (средние) соли. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.
6. Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения реакций амфотерного гидроксида хрома с серной кислотой и с раствором гидроксида калия.
7. Объясните и подтвердите расчетом, почему сульфид цинка взаимодействует с соляной кислотой (напишите уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде), а сульфид кадмия не взаимодействует.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРОВ

1. Цель работы

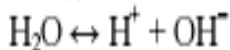
Изучение поведения основных индикаторов в различных средах в зависимости от pH. Ознакомление с гидролизом солей и факторами, влияющими на его протекание

2. Задание

- 2.1. Изучить поведение кислотно-основных индикаторов в кислой, щелочной и нейтральной средах.
- 2.2. Определить pH раствора среды при помощи универсального индикатора.
- 2.3. Определить pH растворов солей при их растворении в воде.
- 2.4. Изучить факторы, влияющие на гидролиз.

3. Теоретическая часть

Чистая вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению:



Применим к обратимому процессу диссоциации воды закон действующих масс. Тогда получим выражение константы диссоциации

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Константу диссоциации воды K можно вычислить, например, по данным электрической проводимости. При 22°C $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Ввиду малой диссоциации равновесная концентрация молекул воды практически равна числу молей воды в 1 л, а именно: $1000 : 18 = 55,55$ моль/л, т. е. она является величиной постоянной. Отсюда произведение константы диссоциации воды на ее равновесную концентрацию также есть величина постоянная:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Произведение концентрации ионов водорода и гидроксидионов (K_B) называют ионным произведением воды. Подставляя значения K и $[\text{H}_2\text{O}]$, получим численное значение ионного произведения воды при 22°C : $K_B = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$.

Так как в чистой воде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-],$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_B = 10^{-14},$$

то

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При концентрации ионов водорода $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л среда считается нейтральной. С увеличением кислотности среды происходит увеличение содержания ионов водорода в растворе, с увеличением щелочности – их уменьшение

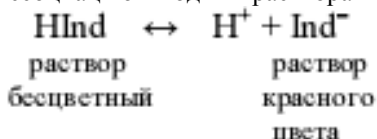
Соотношение между $[\text{H}^+]$ и pH

pH	← Усиление кислотного характера среды							Нейтральная среда
	0	1	2	3	4	5	6	
$[\text{H}^+]$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
pH	Нейтральная среда	→ Усиление щелочного характера среды						
	7	8	9	10	11	12	13	14
$[\text{H}^+]$	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}

Вместо концентрации ионов водорода часто пользуются водородным показателем среды (pH). Водородный показатель среды – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$), который изменяется в пределах от 1 до 14.

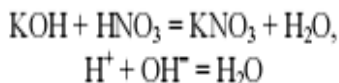
Например, если $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$, то $\text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3$; если $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-3}$, то $\text{pH} = -\lg 5 \cdot 10^{-3} = 5 - 0,7 = 4,3$. При значениях $\text{pH} = 7$ среда нейтральная, если $\text{pH} > 7$ – среда щелочная, если $\text{pH} < 7$ – среда кислая. Для приблизительного определения pH пользуются индикаторами, т. е. веществами, меняющими свою окраску в зависимости от щелочности или кислотности среды. Часто с этой целью

употребляют лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый. Большинство индикаторов являются слабыми органическими кислотами или основаниями, недиссоциированные молекулы которых и их ионы сообщают раствору различную окраску. Например, в присутствии недиссоциированных молекул фенолфталеина раствор бесцветен, а анионы окрашивают раствор в красный цвет. Фенолфталеин является слабой кислотой: обозначив его молекулу через HInd, диссоциацию в водных растворах можно выразить следующей схемой:



Если к этому раствору прибавить какую-нибудь сильную кислоту, то равновесие диссоциации сместится влево по принципу Ле-Шателье и раствор обесцветится. Если же к раствору фенолфталеина прибавить щелочь, то OH^- -ионы будут связывать H^+ -ионы фенолфталеина, равновесие диссоциации сместится вправо и раствор окрасится в малиновый цвет. Каждый индикатор меняет окраску раствора в определенном, характерном для него интервале значений pH, который называется областью перехода индикатора. Для более точного определения pH применяют потенциометрический метод.

Взаимодействие кислот с основаниями, в результате которого образуются соль и вода, называется реакцией нейтрализации:



В результате реакции раствор становится нейтральным, если были взяты сильные кислоты и сильные основания.

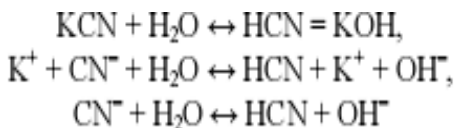
Области перехода индикаторов

Индикатор	Интервал перехода	Изменение окраски
Метиловый оранжевый	3,0–4,4	Красная – желтая
Лакмус	5,0–8,0	Красная – синяя
Фенолфталеин	8,2–10,0	Бесцветная – малиновая

Процесс взаимодействия ионов соли и ионов воды с образованием слабого электролита называется гидролизом соли. В результате гидролиза реакция среды в растворе может изменяться, раствор становится кислым или щелочным. Характер процесса гидролиза зависит от природы кислоты и основания, от которых образована соль.

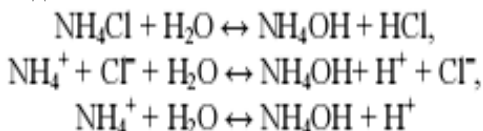
Различают три типа гидролиза солей:

1. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием (KF, NaClO, Na_2SO_4 , K_3PO_4 , KCN и др.). Например, для цианида калия реакция гидролиза имеет следующий вид:



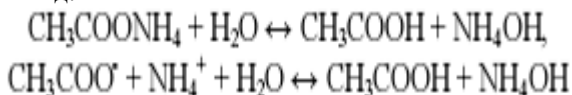
Вследствие накопления ионов OH^- реакция среды становится щелочной, $\text{pH} > 7$.

2. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием (NH_4Cl , CuSO_4 , AlCl_3 и др.). Например, для хлорида аммония реакция гидролиза имеет следующий вид:



Реакция среды будет кислой, так как идет накопление ионов водорода H^+ , $\text{pH} < 7$.

3. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4F , Fe_2S_3 и др.). Например, для ацетата аммония реакция гидролиза имеет следующий вид:



В этом случае одновременно связываются ионы водорода и гидроксил-ионы. Чаще всего в этом случае среда почти нейтральная.

Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием (NaCl , NaNO_3 , K_2SO_4 , NaClO_4 и др.), то такая соль гидролизу не подвергается, так как ионы соли не образуют с ионами воды слабых электролитов.

Гидролиз соли можно усилить, если: а) увеличить температуру опыта; б) уменьшить концентрацию соли, т. е. разбавить раствор; в) добавить в раствор ионы противоположного

знака, чем те, которые обуславливают pH среды раствора.

4. Порядок выполнения работы

Опыт 1. Окраска индикаторов в различных средах.

Налейте в шесть пробирок по 2–3 мл дистиллированной воды и добавьте в две из них по 2–3 капли раствора нейтрального лакмуса, в две другие – метилового оранжевого, в последние две – фенолфталеина. Запишите окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавьте в три пробирки по 10 капель 2 н. раствора щелочи NaOH и отметьте окраску индикаторов, а в другие три – по 10 капель 2 н. раствора соляной кислоты HCl и отметьте окраску индикаторов. Результаты опыта запишите в таблицу.

Название индикаторов	Окрашивание раствора		
	в кислой среде	в нейтральной среде	в щелочной среде
Лакмус: нейтральный красный синий			
Фенолфталеин			
Метиловый оранжевый			

Опыт 2. Определение pH раствора при помощи универсального индикатора.

В три пробирки налейте по 2–3 мл 0,1н. раствора: в одну – соляной кислоты HCl, в другую – уксусной кислоты CH₃COOH, в третью – аммиака NH₄ OH, в четвертую – дистиллированной воды H₂O. При помощи пипетки перенесите 2–3 капли каждого испытуемого раствора на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску еще сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой на футляре и выберите на ней оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна. Сделайте вывод о pH исследуемых растворов и укажите реакцию среды.

Опыт 3. Изменение pH при растворении солей в воде.

В три пробирки поместите несколько кристалликов солей: хлорида алюминия AlCl₃, карбоната натрия Na₂CO₃, ацетата натрия CH₃COONa и нитрата натрия NaNO₃. В каждую пробирку налейте 1–2 мл воды и растворите соли. Пользуясь универсальной индикаторной бумагой, установите приблизительно величину pH каждого раствора. Результаты наблюдений запишите в таблицу

Определите, какие соли подвергаются процессу гидролиза, а какие – нет. Составьте уравнения реакций взаимодействия солей с молекулами воды в молекулярном и ионном виде.

Вещество	Индикатор	Цвет индикатора	Реакция среды (pH)
AlCl ₃			
Na ₂ CO ₃			
CH ₃ COONa			
NaNO ₃			

Опыт 4. Влияние внешних факторов на характер гидролиза.

В две пробирки поместите по 2–3 мл 0,1 М раствора хлорида железа (III). Одну из пробирок оставьте для сравнения, а другую нагрейте почти до кипения. Что при этом происходит? Составьте схему гидролиза FeCl₃, учитывая все три стадии этого процесса.

В пробирку, которая была оставлена для сравнения, прибавьте 3 капли концентрированного раствора соляной кислоты HCl и перемешайте. Нагрейте жидкость в пробирке почти

до кипения. Отметьте полученный результат. Какое влияние оказывает соляная кислота на гидролиз FeCl_3 и почему?

5. Содержание отчета

Отчет должен содержать: цель работы, задание, описание проведенных опытов с уравнениями реакций и результатами наблюдений. В отчете необходимо привести таблицу с данными, выводы о изменении рН при растворении солей в воде, влияние внешних факторов на характер гидролиза.

Контрольные вопросы

1. Что называют водородным показателем среды? Какие значения он принимает в кислой, нейтральной и щелочной средах?
2. При помощи каких веществ можно определить рН?
3. Что такое индикаторы? Какие индикаторы являются самыми распространенными? Почему индикаторы меняют окраску в различных средах? Что называется областью перехода индикатора?
4. Какая реакция называется реакцией нейтрализации? Как с помощью индикатора можно доказать, что она имела место? Напишите реакцию взаимодействия серной кислоты с гидроксидом калия.
5. Что называется гидролизом соли? Какие соли подвергаются гидролизу и почему? Перечислите способы усиления гидролиза.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

1. Цель работы

Изучение различных типов реакций гидролиза солей, факторов, влияющих на усиление и ослабление гидролиза.

2. Задание

- 2.1. Изучить реакции гидролиза солей по катиону и по аниону, определить рН растворов этих солей.
- 2.2. Изучить реакции полного гидролиза солей.
- 2.3. Изучить факторы, влияющие на гидролиз солей.

3. Теоретическая часть

Взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называется гидролизом соли. При взаимодействии соли, подвергающейся гидролизу водой, ионы соли соединяются с ионами воды. Следовательно, при растворении соли в воде происходит связывание ионов водорода H^+ или гидроксила OH^- .

По принципу Ле-Шателье уменьшение концентрации этих ионов должно привести к смещению равновесия диссоциации молекул воды в сторону,

противодействующую уменьшению их концентрации, т. е. к дальнейшему распаду молекул воды на ионы. Из них либо катион водорода связывается с анионом соли, либо гидроксил связывается катионом соли с образованием слабых электролитов. Поэтому гидролиз солей происходит тогда, когда анионы, входящие в их состав, являются кислотными остатками слабых кислот или когда катионы металлов, входящие в состав солей, являются катионами слабых оснований. Соли очень слабых кислот и очень слабых оснований подвергаются полному гидролизу и в растворах существовать не могут. Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, не содержат ионов, способных связать ионы водорода и гидроксила, поэтому они практически гидролизу не подвергаются. Если один из ионов воды участвует в образовании слабого электролита, то другой ион накапливается в растворе и чаще всего обуславливает изменение pH среды. Различают три случая гидролиза солей.

Количественно гидролиз характеризуется степенью и константой гидролиза.

Степень гидролиза (h) – это отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу (n), к общему числу растворенных молекул (N):

$$h = \frac{n}{N}.$$

Выражение константы гидролиза для солей, гидролизующихся по аниону (KF, NaClO, Na₂SO₃, K₃PO₄, KCN и др.), имеет следующий вид:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ты}}}.$$

Имеется аналогичное выражение для солей, гидролизующихся по катиону (NH₄Cl, CuSO₄, AlCl₃ и др.):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}},$$

а также для солей, гидролизующихся по аниону и катиону (CH₃COONH₄, NH₄F, Fe₂S₃ и др.):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}} K_{\text{к-ты}}}.$$

Чем больше константа гидролиза, тем сильнее соль гидролизуется. Константа и степень гидролиза связаны между собой следующим соотношением:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{CK_{\Gamma}}},$$

где C – концентрация раствора соли, моль/л;

K – ионное произведение воды (при температуре 25⁰C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$)

K_{Γ} – константа гидролиза;

$K_{\text{к-ты}}$, $K_{\text{осн}}$ – константы диссоциации слабой кислоты и слабого основания соответственно.

Степень гидролиза тем больше:

– чем больше $K_{\text{H}_2\text{O}}$, т. е. чем больше температура, так $K_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает с температурой;

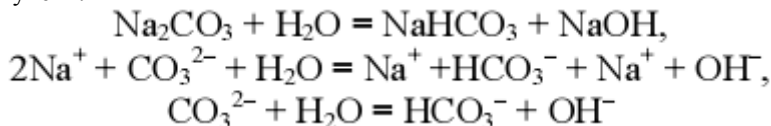
– чем меньше $K_{\text{к-ты}}$ ($K_{\text{осн}}$), т. е. чем слабее кислота (основание), которая образуется в результате гидролиза соли;

- чем меньше концентрация соли, т. е. чем больше разбавлен раствор (для соли типа $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ степень гидролиза не зависит от разбавления).

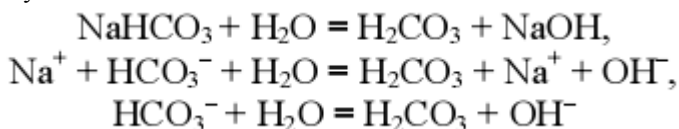
Таким образом, чтобы усилить гидролиз соли, надо разбавить раствор и нагреть его. Согласно закону действующих масс при введении в раствор одного из продуктов гидролиза равновесие сместится влево (гидролиз соли уменьшается).

Наоборот, если удалять продукты гидролиза, то равновесие сместится вправо (гидролиз соли усиливается). Гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами и многоатомными основаниями (K_3PO_4 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.), происходит ступенчато в соответствии со ступенчатой диссоциацией этих кислот и оснований. Так как ступенчатая диссоциация кислот и оснований протекает значительно сильнее по первой ступени, чем по второй и третьей, то и гидролиз по первой ступени протекает во столько же раз сильнее. В результате такого гидролиза образуются кислые и основные соли. При гидролизе соли, образованной двух- и многоосновной слабой кислотой, будет происходить образование кислых солей. Например, при составлении уравнения гидролиза карбоната натрия исходят из того, что это соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием. Ион CO_3^{2-} будет связывать ионы водорода воды. Но поскольку CO_3^{2-} имеет два заряда, то гидролиз будет протекать по двум ступеням:

I ступень:

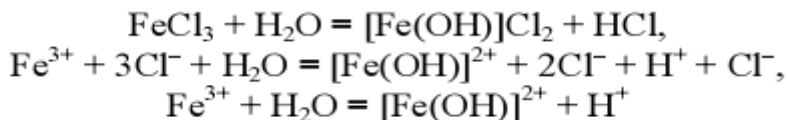


II ступень:

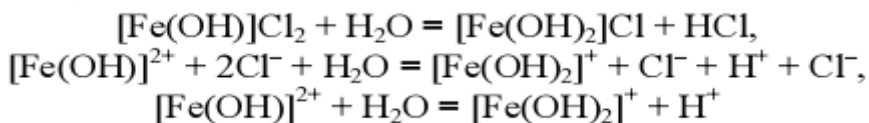


Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым многоатомным основанием, протекает по трем ступеням:

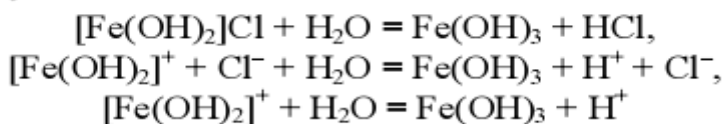
I ступень:



II ступень:



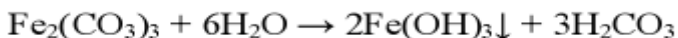
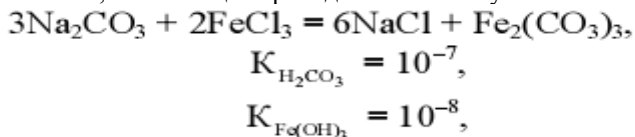
III ступень:



Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием, то эта соль гидролизу не подвергается, так как ионы соли не образуют с водой слабых электролитов, равновесие диссоциации молекул воды не нарушается – NaCl, Na₂SO₄, и т. п. Вследствие того что концентрация ионов H⁺ и OH⁻ остается такой же, как у чистой воды, pH раствора равен 7. Гидролиз соли может протекать необратимо, если:

- кислота является либо легколетучей, либо труднорастворимой и ее константа диссоциации не превышает 10⁻⁷;
- основание является труднорастворимым соединением и его константа диссоциации не превышает 10⁻⁸.

Рассмотрим реакцию взаимодействия двух солей, в результате которой образуется соль, отвечающая приведенным выше условиям:



В результате реакции должен образоваться осадок карбоната железа, но соль Fe₂(CO₃)₃ не существует, так как происходит ее полный гидролиз вследствие усиления гидролиза соли слабого основания (FeCl₃) солью слабой кислоты (Na₂CO₃).

4. Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение типа реакции гидролиза и влияние температуры на гидролиз.

В шесть пробирок поместите небольшое количество кристалликов солей: хлорида калия, нитрата натрия, сульфата алюминия, ацетата натрия, карбоната натрия, нитрата свинца. В каждую пробирку налейте 1–2 мл воды, растворите соли и

прибавьте выбранный индикатор. Установите приблизительно величину рН каждого раствора. Результаты наблюдения запишите в таблицу.

Вещество	Индикатор	Цвет индикатора в водном растворе соли	Реакция среды (кислая, щелочная, нейтральная)	Тип гидролиза (не гидролизуется, по катиону, по аниону)
KCl				
NaNO ₃				
Al ₂ (SO ₄) ₃				
CH ₃ COONa*				
Na ₂ CO ₃				
Pb(NO ₃) ₂				

* В пробирку с раствором ацетата натрия прибавьте индикатор фенолфталеин и нагрейте ее на водяной бане. Как изменится окраска раствора? В каком направлении сместится равновесие гидролиза? Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза. В тех случаях, когда гидролиз протекает ступенчато, напишите уравнения реакций для каждой ступени.

Опыт 2. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли.

В пробирку внесите 2–3 капли раствора хлорида сурьмы (III) и прибавьте 10–15 капель воды. Запишите свои наблюдения. Составьте уравнения реакции, учитывая, что белый осадок SbOCl (хлористого антимонила) образуется на второй ступени гидролиза из Sb(OH)Cl вследствие отщепления воды. Сделайте вывод о влиянии разбавления раствора на степень гидролиза солей.

Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза хлорида сурьмы? Проверьте свое заключение опытом. Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. Гидролиз при реакции обмена. Полный гидролиз.

Смешайте в пробирке небольшое количество кристаллов сернокислого алюминия и соды, добавьте 1–2 мл воды. Обратите внимание на выделение углекислого газа и белого осадка гидрата окиси алюминия. Составьте уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионном виде. Сделайте вывод о том, в каких случаях гидролиз идет до конца.

5. Содержание отчета

Отчет включает в себя следующие разделы: цель работы, задание, описание опытов и уравнений реакции, таблицы.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются реакциями гидролиза?
2. Какие соли подвергаются гидролизу и почему?
3. Почему не все соли гидролизуются?
4. В чем состоит полный гидролиз солей? Приведите примеры.

5. Какой величиной рН характеризуются растворы солей, подвергающихся гидролизу?
6. Какими количественными величинами характеризуется гидролиз? Какая связь между этими величинами?
7. Перечислите факторы, влияющие на подавление гидролиза.
8. Как влияют температура и разбавление на гидролиз?
9. Перечислите факторы, влияющие на усиление гидролиза.
10. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей: CH_3COONa , NH_4NO_3 , Na_2S , NH_4CN , ZnCl_2 , CuSO_4 . Для каждой соли определите тип гидролиза и реакцию среды.
11. Почему растворы K_2CO_3 и NaCN имеют щелочную реакцию, а растворы NH_4Cl и ZnCl_2 – кислую? Ответ подтвердите, составив уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.
12. Укажите, какие из приведенных ниже солей гидролизуются: KNO_3 , Na_2SO_4 , K_2S , KBr , CuCl_2 . Для солей, подвергающихся гидролизу, составьте ионные и молекулярные уравнения реакций. Определите тип гидролиза и реакцию среды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1. Цель работы

Изучение окислительно-восстановительных свойств атомов металлов и неметаллов в зависимости от степени их окисления и характера среды, в которой протекает реакция.

2. Задание

- 2.1. Изучить восстановительные свойства атомов металлов и неметаллов в низшей степени окисления.
- 2.2. Изучить окислительно-восстановительную двойственность атомов в промежуточной степени окисления.
- 2.3. Изучить окислительные свойства атомов металлов в высшей степени окисления и влияние рН среды на характер протекания окислительно-восстановительных реакций.
- 2.4. Сделать выводы по проведенным реакциям и составить отчет по результатам работы.

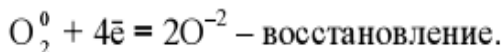
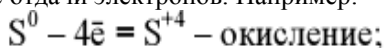
3. Теоретическая часть

Окислительно-восстановительными называются реакции, в результате протекания которых изменяется степень окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. В любом соединении каждому атому может

быть приписана степень окисления. Для вычисления степени окисления элемента следует исходить из следующих положений:

- степень окисления элементов в простых веществах равна 0 (H_2 , Cl_2 , Na, Fe);
- постоянную степень окисления имеют щелочные металлы (+1), щелочноземельные металлы (+2), фтор (–1);
- водород проявляет степень окисления (+1) во всех соединениях, кроме гидридов активных металлов ($Me_xH_y^{-1}$);
- кислород проявляет степень окисления (–2), за исключением фторида кислорода ($O^{+2}F_2$), пероксида водорода ($H_2O_2^{-1}$), пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов;
- алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю. Последнее положение позволяет рассчитывать степень окисления любого элемента в многоатомной молекуле. Например, степень окисления серы (x) в соединении $Na^{+1}H^{+1}S^xO_3^{-2}$ определяется из уравнения $+1 + 1 + x + 3(-2) = 0$, $x = +4$.

Восстановление – это процесс присоединения электронов, окисление – это процесс отдачи электронов. Например:



Окисление всегда сопровождается восстановлением и наоборот. Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Восстановители – это атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны в процессе реакции. Восстановители всегда окисляются, т. е. повышают свою степень окисления. Восстановителями являются:

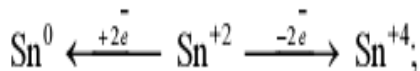
- анионы как простые (Cl^- , Br^- , S^{2-}), так и сложные, в которых более электроположительный элемент имеет низшую или низкую степень окисления (например, ClO^-);
- атомы металлов, имеющие на внешнем энергетическом уровне от 1 до 3 электронов;
- некоторые вещества при высокой температуре (C, CO). Окислители – это атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны в процессе реакции. Окислители всегда восстанавливаются, т. е. понижают свою степень окисления. Окислителями являются:

- простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью;

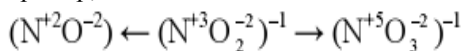
- катионы металлов в высшей степени окисления (Sn^{+4} , Fe^{+3}) и сложные анионы, содержащие элементы в высшей степени окисления (CrO_4^{-2} , $Cr_2O_7^{-2}$, NO_3^{-1} и др.).

Окислительно-восстановительную двойственность проявляют:

- элементарные катионы с промежуточной (между высшей и низшей) степенью окисления. Например, Sn^{+2} :



– сложные анионы с промежуточной степенью окисления центрального атома. Например, NO_2^{-1}

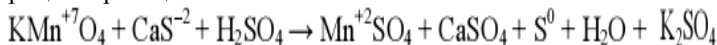


Чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции методом электронного баланса, необходимо:

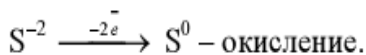
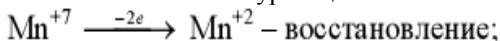
1. Записать схему реакции:



2. Определить и отметить степень окисления элементов, которые меняются в процессе реакции:

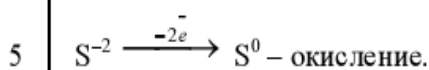
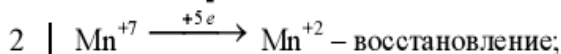


3. Составить схемы полуреакций окисления и восстановления:

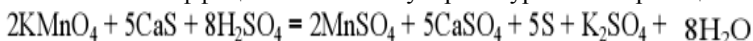


4. Подобрать множители для полуреакций так, чтобы число электронов, отданных при окислении, было равно

числу электронов, принятых при восстановлении:



5. Расставить коэффициенты в молекулярном уравнении реакции:



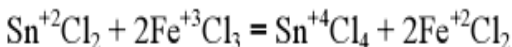
6. Проверить правильность составленного уравнения, подсчитав число атомов каждого элемента в левой и правой части уравнения.

Реакции окисления – восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток ионов H^+), в нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток ионов OH^-). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами, так как среда влияет на изменение степеней окисления атомов. Так, например, ион MnO_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} , в нейтральной – до MnO_2 , а в щелочной – до MnO_4^{2-} . Для создания в растворе кислой среды обычно используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоты применяют редко: первая сама является окислителем, а вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы гидроксида калия или натрия.

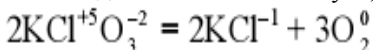
Различают три типа окислительно-восстановительных реакций (ОВР):

1) межмолекулярные; 2) внутримолекулярные; 3) диспропорционирования.

При межмолекулярных ОВР окислитель и восстановитель находятся в разных веществах, например:

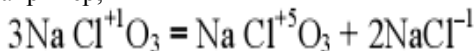


Внутримолекулярные ОВР протекают с изменением степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле, например:



Реакции диспропорционирования сопровождаются уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента внутри одного соединения.

Например,



4. Порядок выполнения работы

Восстановительные свойства атомов металлов и неметаллов в низшей степени окисления

Опыт 1. Окисление сульфата железа (II) перманганатом калия в кислой среде.

В пробирку внесите 4 капли раствора перманганата калия KMnO_4 и 2 капли 2 н. раствора серной кислоты. Затем добавьте раствор соли FeSO_4 до полного исчезновения малиновой окраски раствора. Напишите уравнение протекающей реакции, одним из продуктов которой будет соль марганца. Какое соединение в этой реакции выполняет роль окислителя, а какое – восстановителя?

Опыт 2. Взаимодействие раствора аммиака с бромной водой.

В пробирку с 4–5 каплями свежеприготовленного раствора бромной воды прибавьте по каплям 25%-ный раствор аммиака NH_4OH . В отчете отметьте изменения, происходящие с окраской раствора. Составьте уравнение протекающей реакции, учитывая, что одним из продуктов взаимодействия брома с аммиаком будет свободный азот.

Какие свойства проявляет азот N^{-3} в проведенной окислительно-восстановительной реакции?

Окислительно-восстановительная двойственность атомов металла в промежуточной степени окисления

Опыт 3. Восстановление MnO_2 концентрированной соляной кислотой.

В сухую пробирку поместите несколько кристалликов MnO_2 и примерно 1 см концентрированной соляной кислоты. Отметьте цвет раствора. По запаху определите характер выделяющегося газа. Напишите уравнение реакции. Определите роль MnO_2 в этой реакции (окислитель или восстановитель).

Опыт 4. Окисление MnO нитратом калия KNO_3 в присутствии KOH .

В тигель поместите в равных долях небольшие количества кристаллов KNO_3 и KOH . Смесь расплавьте и не прекращайте нагревания, пока масса не загустеет. Отметьте окраску полученного расплава, обусловленную появлением в продуктах реакции марганата калия K_2MnO_4 . Напишите уравнение реакции. Определите роль двуокиси марганца в реакции.

Окислительные свойства атомов металлов в высшей степени окисления

Опыт 5. Окисление хлоридом железа (III) иодида калия до свободного йода.

В пробирку с 4 каплями раствора хлорида трехвалентного железа внесите 10–12 капель раствора толуола и добавьте 2 капли раствора KJ. Отметьте появление характерного окрашивания (какого?) в нижнем водном слое раствора. Стеклопалочкой перемешайте содержимое пробирки. Чем объяснить переход окраски в верхний органический слой? Составьте уравнение восстановления хлорида железа (III) в хлорид железа (II). Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 6. Влияние pH среды на характер восстановления перманганата калия сульфитом калия (или натрия).

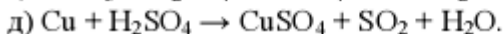
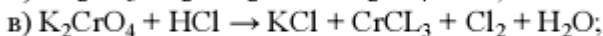
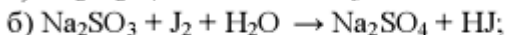
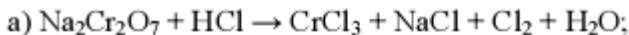
В три пробирки внесите по 5 капель раствора перманганата калия KMnO_4 . В первую пробирку добавьте 5 капель 2 н. раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, а в третью – такое же количество концентрированного раствора KOH. Затем поочередно в каждую пробирку добавьте несколько кристалликов сульфита калия K_2SO_3 (или натрия Na_2SO_3) и отметьте изменения окраски, происходящие в каждой пробирке. Составьте уравнения восстановления KMnO_4 в различных средах. Сделайте вывод об изменении силы окислителя Mn^{+7} с ростом pH среды.

5. Содержание отчета

Отчет включает в себя следующие разделы: цель работы, задание, описание опытов и уравнений реакции.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции относятся к окислительно-восстановительным?
2. Что такое степень окисления элемента?
3. В чем состоит сущность процессов окисления и восстановления?
4. Какие элементы периодической системы обладают наиболее сильной окислительной и восстановительной способностью?
5. Почему большинство металлов проявляют только восстановительные свойства, а типичные неметаллы – окислительные?
6. Определите степень окисления в соединениях:
азота – HNO_3 , KNO_2 , NH_3 , NO_2 , N_2O , N_2 ;
серы – H_2S , S , SO_2 , H_2SO_4 , KHSO_3 .
Все соединения назовите.
7. Какие из указанных веществ – PH_3 , K_2SO_4 , K_2MnO_4 , HNO_3 , SO_3 , KBr , V_2O_5 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaHSO_4 , PbO_2 , SnCl_2 , H_2S , HClO , KNO_2 , NH_3 , MnO_2 – могут проявлять только окислительные свойства? только восстановительные свойства? как окислительные, так и восстановительные свойства?
8. Подберите коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Цель работы

Экспериментальное изучение электрохимических процессов, протекающих при электролизе водных растворов солей.

2. Задание

2.1. Ознакомиться с электролизом водных растворов электролитов, имеющих в своем составе:

- катионы активных металлов;
- катионы неактивных металлов;
- анионы, не содержащие кислорода;
- анионы, содержащие кислород, при использовании инертных анодов.

2.2. Ознакомиться с электролизом водных растворов электролитов при использовании растворимого анода.

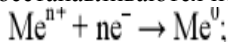
2.3. Ознакомиться с зависимостью между количеством выделяемого вещества и количеством электрического тока, прошедшего через электролит (законы Фарадея).

3. Теоретическая часть

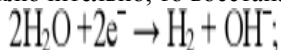
Электролизом называют совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. Электролиз проводят в приборах или установках, называемых электролизерами. Основным их конструкционным элементом являются электроды, соединенные с полюсами источника постоянного тока. Электродом называется система, состоящая из проводника первого рода, контактирующего с проводником второго рода. Проводники первого рода имеют электронную проводимость – к ним относятся все металлы. Проводники второго рода имеют ионную проводимость – к ним относятся растворы и расплавы электролитов. Катодом принято считать тот электрод, на котором идет процесс восстановления, анодом – тот, на котором идет процесс окисления. На течение электродных процессов при электролизе большое влияние оказывают состав электролита, растворитель, материал электродов

режим электролиза (напряжение, плотность тока, температура и др.). Существует три вида электролиза: а) электролиз расплава; б) электролиз водного раствора электролита с пассивными (инертными) электродами; в) электролиз водного раствора с активным анодом. При электролизе водных растворов электролитов в процессах окисления и восстановления участвуют, кроме катионов и анионов основного электролита, и молекулы воды. Существуют правила разрядки катионов и анионов на инертных анодах. На катоде легче восстанавливается та электрохимическая система, которая имеет больший электродный потенциал. На аноде легче окисляется та электрохимическая система, которая имеет меньший электродный потенциал. Правила разрядки катионов:

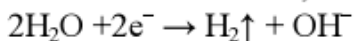
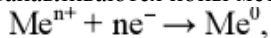
– если идет электролиз водного раствора электролита содержащего ионы неактивного металла, стоящего в ряду напряжений правее водорода, то восстанавливаются ионы металла:



– если идет электролиз водного раствора электролита, содержащего ионы активного металла, стоящего в ряду на напряжений левее водорода от Li до Al включительно, то восстанавливаются молекулы воды:

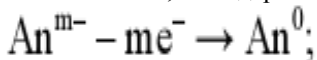


– если идет электролиз водного раствора электролита, содержащего ионы активного металла, стоящего в ряду напряжений левее водорода от Ni до Mn, то восстанавливаются ионы металла и молекулы воды в соответствии с реакциями

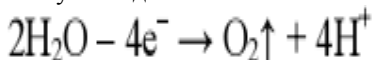


Правила разрядки анионов на инертном аноде (графитовый, угольный, платиновый и т. п.):

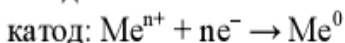
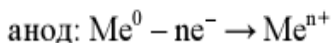
– если идет электролиз раствора электролита, анионы которого не содержат кислорода, то в первую очередь окисляются анионы, не содержащие кислорода (J^- , S^{2-} , Cl^- и т. п.):



– если идет электролиз раствора электролита с кислородсодержащими анионами (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} а также F^-), то в первую очередь окисляются молекулы воды:



Растворимый анод изготавливают из материала, который может окисляться (медь, цинк, серебро, никель и т. п.) При электролизе с растворимым анодом процесс сводится к окислению металла на аноде:



Этот метод используется для получения чистых металлов (например, рафинирование меди) и для покрытия одного металла другим (например,

хромирования железа). Количественная характеристика электролиза выражается следующими законами Фарадея:

1. Масса вещества, образующегося на электроде, пропорциональна количеству электричества, пропущенного через раствор.
2. Для разряда одного моля ионов на электроде необходимо пропустить через раствор такое количество электричества, сколько элементарных зарядов имеет моль данного иона, или при электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

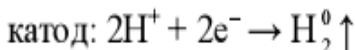
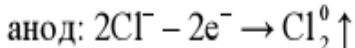
Оба закона Фарадея выражаются уравнением

$$m = \frac{\mathcal{E}Yt}{F},$$

где m – масса образовавшегося или подвергнувшегося превращению вещества, г; \mathcal{E} – эквивалентная масса, г/моль; Y – сила тока, А; t – время, с;

F – постоянная Фарадея, т. е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества ($F = 96\,500$ Кл).

При электролизе происходит поляризация электродов, т. е. отклонение величины потенциала от равновесного значения. Поляризация делится на химическую, концентрационную и поляризацию перенапряжения. Химическая поляризация возникает при использовании инертных электродов. Например, при электролизе водного раствора хлороводорода на катоде восстанавливаются ионы водорода, а на аноде окисляются ионы хлора:



Какими бы ни были инертные электроды (Pt, C, керамика), все они прекрасно адсорбируют газы. Например, платина-анод насыщается хлором, платина-катод поглощает водород. В результате в электролизере образуется гальванический элемент:



Электродвижущая сила возникшего гальванического элемента (ЭДС) направлена против внешнего напряжения и ослабляет его. Для того чтобы протекал электролиз, нужно приложить напряжение источника тока больше, чем ЭДС поляризации. Данный вид поляризации называется химическим по той причине, что электроды как бы меняют свою химическую природу. Поляризация играет отрицательную роль, так как она приводит к перерасходу электроэнергии. С химической поляризацией борются химическим путем. В раствор добавляют вещества, которые очищают электроды от поглощенных газов. Концентрационная поляризация происходит при активном аноде (например, серебраном). В силу диффузии ионы Электродвижущая сила возникшего

гальванического элемента (ЭДС) направлена против внешнего напряжения и ослабляет его. Для того чтобы протекал электролиз, нужно приложить напряжение источника тока больше, чем ЭДС поляризации. Данный вид поляризации называется химическим по той причине, что электроды как бы меняют свою химическую природу. Поляризация играет отрицательную роль, так как она приводит к перерасходу электроэнергии. С химической поляризацией борются химическим путем. В раствор добавляют вещества, которые очищают электроды от поглощенных газов. Концентрационная поляризация происходит при активном аноде (например, серебряном). В силу диффузии ионы серебра стремятся от анода к катоду, где они начнут восстанавливаться как более сильные окислители. Поскольку диффузия в жидкостях медленная, то концентрация ионов Ag^+ в анодном пространстве намного выше, чем в катодном. Вследствие этого в электролизере возникает концентрационный гальванический элемент. ЭДС возникшего концентрационного элемента также направлена против внешнего напряжения и ослабляет его. С концентрационной поляризацией бороться гораздо проще. Ее устраняют перемешиванием раствора. Перенапряжением электрода называют разность между фактическим и теоретическим электродными потенциалами. Перенапряжение металлов настолько мало, что им пренебрегают. Велико перенапряжение водорода и кислорода. Перенапряжение водорода наиболее велико на тех металлах, которые в ряду напряжений располагаются вблизи водорода. Оно может играть как отрицательную, так и положительную роль. Отрицательную роль оно играет при необходимости получить водород электролитическим путем. Положительная роль перенапряжения состоит в том, что при необходимости можно получить с помощью электролиза какой-либо металл, находящийся в ряду напряжений до водорода, при создании определенных условий (плотность тока, температура раствора, материал катода, посторонние ионы в растворе).

4. Порядок выполнения работы

Опыт 1. Электролиз раствора сульфата меди (II).

В стакан налейте 2М раствор медного купороса (сульфата меди (II)) и подкислите несколькими каплями 2 н. раствора серной кислоты. Погрузите в раствор электроды, предварительно соединенные проводом с источником тока – аккумулятором или гальваническим элементом. В качестве анода используйте небольшую медную полоску, в качестве катода – небольшую полоску алюминия. Последнюю хорошо очистите, ополосните сначала разбавленной соляной кислотой, а потом дистиллированной водой. Наблюдайте, что происходит с электродами. На каком электроде происходит восстановление, а на каком – окисление? Как будет протекать процесс в том случае, если оба электрода будут угольные? Для обоих случаев напишите схемы электролиза.

Опыт 2. Электролиз раствора иодида калия.

Опыт проводится аналогично предыдущему. Электроды угольные (графитовые). К 0,5 н. раствору иодида калия прибавьте несколько капель крахмального

клейстера (качественный реактив на J_2) и 1–2 капли фенолфталеина. В течение 10 мин пропускайте ток. Наблюдайте за тем, что происходит на электродах. У какого электрода обнаружится щелочная реакция среды? Напишите уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде, и суммарное уравнение электролиза.

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата натрия.

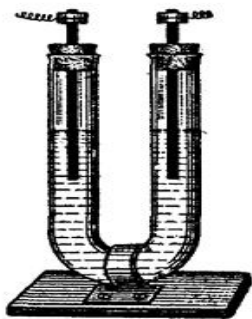


Рис. 4. Прибор для электролиза

В электролизер (рис. 4) налейте раствор сульфата натрия. К раствору прибавьте 1–2 капли нейтрального лакмуса. Угольные электроды погрузите в электролизер и пропускайте ток в течение 6 мин. Как изменится окраска раствора? Что происходит на электродах?

Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Опыт 4. Рафинирование меди.

Налейте в стакан раствор сульфата меди. Опустите в него две полоски меди: одну толстую – анод из черной загрязненной меди, другую тонкую – катод из чистой электролитической меди. Подключите их к полюсам гальванического элемента и пропускайте ток в течение 30–60 мин. Затем обе пластинки отсоедините и обследуйте их вид. Обратите внимание на изменение толщины пластинок.

Опыт 5. Электролитическое фрезерование.

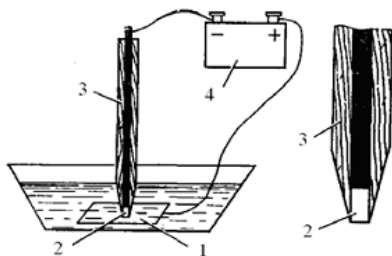


Рис. 5. Прибор для электролитического фрезерования: 1 – кусок металла; 2 – углубление в грифеле; 3 – карандаш; 4 – источник тока

Соберите прибор так, как показано на рис. 5. Налейте на дно чашки насыщенный раствор хлорида натрия и опустите в него кусок алюминиевой фольги или жести. Металл присоедините к положительному полюсу батарейки. Прибор для электролитического фрезерования: В кусочке карандаша сделайте небольшое углубление в грифеле и присоедините его к отрицательному полюсу батарейки. Приложите конец карандаша к тому месту, где требуется просверлить

отверстие. Пузырьки какого газа выделяются вокруг карандаша?

5. Содержание отчета

Отчет включает в себя следующие разделы: цель работы, задание, описание опытов и уравнений реакции, таблицы и графики.

Контрольные вопросы

1. Какой процесс называется электролизом?
2. Перечислите правила разрядки катионов на катоде при электролизе водных растворов электролитов.
3. Перечислите правила разрядки анионов на аноде при электролизе водных растворов электролитов.
4. Что происходит при электролизе с активным анодом?
5. Сформулируйте первый и второй законы Фарадея. Какой математической формулой они выражаются?
6. Охарактеризуйте виды поляризации.
7. Что понимают под перенапряжением? От чего оно зависит? В чем заключается его положительная и отрицательная роль?
8. В чем состоит суть электролитического рафинирования?
9. Как применяют электролиз в промышленности?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

ГАЛОГЕНЫ

1. Цель работы

Исследование химических свойств галогенов.

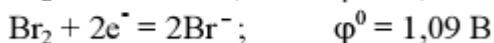
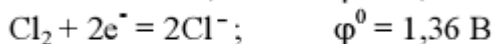
2. Задание

- 2.1 ознакомление с лабораторными методами получения галогенов и их соединений с водородом;
- 2.2 изучение окислительно-восстановительных свойств галогенов и их важнейших соединений;
- 2.3 проведение качественных реакций на галогены и галогенидионы.

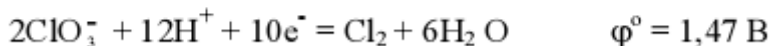
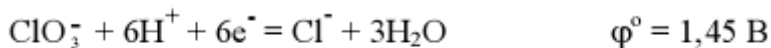
3. Теоретическая часть

Галогены (фтор, хлор, бром, йод) находятся в земной коре а также в воде океанов, морей и соленых озер в составе их солей – галогенидов: NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaI, KI, CaF₂ и др. Из этих соединений галогены получают для технических и лабораторных целей химическими и электрохимическими методами.

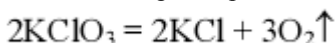
Будучи неметаллами, галогены являются окислителями, но их окислительные свойства в ряду фтор–хлор–бром–йод уменьшаются, о чем свидетельствуют значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций:



Большое техническое значение имеют галогеноводороды (HF, HCl, HBr, HI), в особенности хлороводород и его водный раствор – соляная кислота. В этих соединениях галогены находятся в отрицательной степени окисления (-1), поэтому они являются восстановителями. Восстановительные свойства галогеноводородов возрастают в порядке, обратном увеличению окислительных свойств галогенов. Таким образом, наиболее сильным восстановителем является йодоводород. Среди многочисленных соединений галогенов в положительных степенях окисления особое место занимает хлорат калия $KClO_3$ (бертолетова соль). Это соединение является сильным окислителем, его окислительные свойства проявляются и в растворенном, и в расплавленном, и в твердом состояниях. В растворах хлорат калия восстанавливается до хлорида калия или до свободного хлора. В кислой среде при стандартных условиях окислительные свойства хлорат-ионов характеризуются следующими значениями окислительно-восстановительных потенциалов:



Хлорат калия в твердом порошкообразном состоянии входит в состав спичек, зажигательных смесей, осветительных ракет и составы для фейерверков. В этом случае его окислительные свойства объясняются разложением при нагревании с выделением кислорода по уравнению:



4. Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение галогенов

В три сухие пробирки внести по одному микрошпателью KCl, KBr и KI (или NaCl, NaBr, NaI) и по одному микрошпателью любого окислителя из числа $KMnO_4$, MnO_2 или $K_2Cr_2O_7$. Вещества в пробирках перемешать встряхиванием. Во все пробирки добавить по 2–3 капли концентрированной серной кислоты и наблюдать выделение газообразного хлора, брома и йода, отличающихся окраской. Галогены являются ядовитыми веществами, поэтому опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

Убедившись в протекании реакции, в пробирки внести по 5–6 капель тиосульфата натрия, который подавляет выделение галогенов, восстанавливая их до безвредных галогенидов. Хлор можно также получить из соляной кислоты. Для этого в пробирку внести микрошпатель окислителя $KMnO_4$ или MnO_2 и 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Убедившись в протекании реакции, добавить в пробирку 5–6 капель $Na_2S_2O_3$. В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и указать окраску галогенов. Все реакции уравнивать методом полуреакций. В выводе сформулировать сущность лабораторного метода получения галогенов и объяснить, почему этот метод неприменим для получения фтора.

Опыт 2. Получение галогеноводородов

1. Получение хлороводорода. В сухую пробирку внести один микрошпатель кристаллического хлорида натрия и добавить 4–5 капель концентрированной серной кислоты. Вспучивание хлорида натрия и выделение газа свидетельствуют о протекании реакции. Поднести к пробирке смоченную водой синюю лакмусовую бумагу (вместо лакмуса можно использовать универсальную индикаторную бумагу) и наблюдать изменение её окраски. В отчете описать опыт, написать уравнение реакции и объяснить изменение окраски индикатора. Объяснить, почему в опыте используется твердый хлорид натрия и концентрированная кислота, а не раствор соли и не разбавленная кислота.

2. Получение бромоводорода и йодоводорода. В две сухие пробирки внести по одному микрошпателю кристаллических солей: бромида и йодида натрия (или калия). Добавить к ним по 4–5 капель концентрированной ортофосфорной кислоты. Пробирки слегка подогреть на пламени спиртовки. Вспучивание солей и выделение газов свидетельствует о протекании реакции. Смочить водой индикаторную бумагу и подержать ее у отверстия пробирок, наблюдать изменение окраски индикатора. В отчете описать опыт, объяснить изменение окраски индикатора, написать уравнения реакций. Объяснить, почему в опытах используется не серная кислота (как при получении хлороводорода), а ортофосфорная.

Опыт 3. Восстановительные свойства галогеноводородов и галогенидов

В три пробирки внести по 4–5 капель раствора FeCl_3 и по 2–3 капли разбавленного (одномолярного) раствора серной кислоты. Добавить по 3–4 капли растворов KI (первая пробирка), KBr (вторая) и KCl (третья пробирка). По изменению окраски раствора определить, в какой пробирке произошло восстановление FeCl_3 до FeCl_2 и окисление галогенидиона. Написать уравнение реакции. Сравнить окислительно-восстановительные потенциалы галогенид-ионов с потенциалом полуреакции:



объяснить результаты опыта.

Опыт 4. Качественные реакции на галогены

В две пробирки раздельно внести по 2–3 капли бромной и йодной воды. Добавить в каждую пробирку по 5–6 капель какого-либо органического растворителя. Растворы перемешать стеклянной палочкой. Отметить окраску отстоявшихся слоев в пробирках. В отчете описать опыт, ответить на следующие вопросы:

- 1) почему галогены растворяются в органических растворителях гораздо лучше, чем в воде?
- 2) как называется процесс извлечения брома и йода из водного раствора органическим растворителем?
- 3) какое практическое значение имеет изученное явление?

Опыт 5. Качественные реакции на галогенид-ионы

Образование осадков AgCl , AgBr , AgI является характерной реакцией на галогенид-ионы. Получить указанные вещества реакциями ионного обмена. Растворы соответствующих солей брать объемом 4–5 капель. Обратит внимание на вид и цвет осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Учитывая небольшое отличие осадков галогенидов серебра друг от друга, предложить реакции, с помощью которых их можно отличить более достоверно и однозначно.

5. Содержание отчета

Отчет включает в себя следующие разделы: цель работы, задание, описание опытов и уравнений реакции.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о местоположении галогенов и изменении их свойств в периодической системе Д.И. Менделеева.
2. Перечислите основные физические и химические характеристики, присущие всем галогенам.
3. Были проведены четыре опыта, в которых :
 - 1) смешаны растворы хлорида натрия и разбавленной серной кислоты;
 - 2) на раствор хлорида натрия действовали концентрированной серной кислотой;
 - 3) на твердый хлорид натрия действовали концентрированной серной кислотой;
 - 4) на твердый хлорид натрия действовали разбавленной серной кислотой .
 Объясните, что было получено в каждом опыте .
4. Объясните, с помощью каких реакций и при каких условиях получают газообразные HF , HCl , HBr , и HI из соответствующих солей.
5. Объясните, почему диспропорционирование галогенов в воде протекает обратимо, а в щелочах необратимо.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И ИХ ГИДРОКСИДОВ

1. Цель работы

Изучение химической активности металлов в реакциях с кислотами и щелочами. Ознакомление со свойствами гидроксидов металлов.

2. Задание

- 2.1. Изучить активность цинка в реакциях с солями металлов меди, олова, висмута.
- 2.2. Сравнить характер взаимодействия ряда металлов с разбавленными и концентрированными растворами соляной, серной и азотной кислот.

2.3. Сравнить отношение магния и алюминия к действию концентрированного раствора щелочи.

2.4. Изучить свойства гидроксидов металлов в реакциях с кислотами и щелочами.

3. Теоретическая часть

Большинство известных химических элементов относятся к металлам. На внешнем энергетическом уровне большинство металлов имеют в основном 1–3 электрона (у атомов Sn, Pb – 4 электрона, у Bi – 5 электронов, у Po – 6). Все атомы металлов имеют сравнительно большой радиус, который увеличивается в группах сверху вниз, что приводит к усилению металлических свойств элементов. Характер кристаллической решетки металлов обуславливает специфические свойства металлов: металлический блеск, тепло- и электропроводность, пластичность, ковкость.

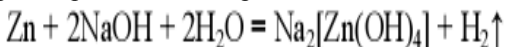
Химическая активность металлов связана с их восстановительными свойствами. Мерой восстановительной активности металлов в растворах являются их стандартные электродные потенциалы, измеренные при температуре 25°C. В ряду напряжений металлы располагаются в порядке убывания их восстановительной активности и усиления окислительных свойств их ионов. Активные металлы начала ряда способны вытеснять водород из воды. Магний вытесняет водород только из горячей воды. Металлы, расположенные между магнием и кадмием, не вытесняют водород из воды, так как на их поверхности образуются оксидные пленки, обладающие защитными свойствами. Металлы, расположенные между магнием и водородом, вытесняют водород из водных растворов кислот. Исключение составляют реакции металлов с разбавленной азотной кислотой, где в роли окислителя выступают не ионы водорода (H^+), а атом азота в высшей степени окисления (N^{+5}). Характер взаимодействия активных и неактивных металлов с кислотами представлен в таблице

Схема взаимодействия металлов с кислотами

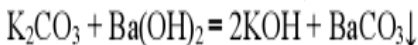
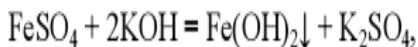
Исходные вещества		Продукты реакции	
Кислота	Металл		
Разбавленная	HCl	активный	Соль + H_2
		неактивный	–
	H ₂ SO ₄	активный	Соль + H_2
		неактивный	–
	HNO ₃	активный	Соль + N ₂ O + HOH
		неактивный	Соль + NO + HOH
Концентрированная	HCl	активный	Соль + H_2
		неактивный	–
	H ₂ SO ₄	активный	Соль + H ₂ S + HOH
		неактивный	Соль + SO ₂ + HOH
		Fe, Cr, Al	Без нагревания не идет
	HNO ₃	активный	Соль + NO ₂ + HOH
		неактивный	Соль + NO ₂ + HOH
		Fe, Cr, Al	Без нагревания не идет

Специфично протекает взаимодействие олова с концентрированной HNO_3 : образуется светло-серый осадок β -оловянной кислоты сложного состава $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, которой условно приписывают формулу H_2SnO_3 . Образующиеся на поверхности некоторых металлов (Fe, Cr, Al) защитные оксидные пленки тормозят протекание реакций окисления этих металлов концентрированными кислотами без нагревания, так как металл переходит в пассивное состояние.

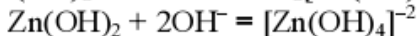
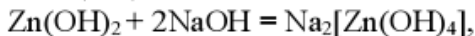
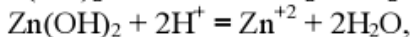
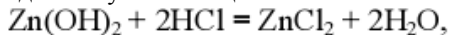
Восстановительную активность отдельные металлы проявляют и в реакциях со щелочами. К ним относятся только металлы, гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами. Процесс растворения металла в концентрированном растворе щелочи протекает с выделением водорода и образованием комплексного соединения металла. Так, в случае цинка эта реакция с раствором едкого натра идет по схеме



Одним из важнейших классов неорганических соединений являются основания. Примерами растворимых в воде оснований (щелочей) являются едкий натр NaOH и едкий кали KOH , нерастворимого – гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Общим методом получения оснований является реакция взаимодействия солей со щелочами. Например:



Гидроксиды типичных металлов обладают только основными свойствами, т. е. взаимодействуют только с кислотами. Амфотерные гидроксиды взаимодействуют и со щелочами. Например, осадок гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ растворяется не только в кислоте, но и в избытке раствора щелочи, образуя в последнем случае соль цинковой кислоты:



4. Порядок выполнения работы

Опыт 1. Вытеснение металлов из растворов их солей цинком.

В три пробирки поместите по одной грануле металлического цинка, прилейте в одну пробирку 5–6 капель 2 н. раствора сульфата меди CuSO_4 , в другие – такое же количество растворов хлорида олова SnCl_2 и азотнокислого висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Какие изменения наблюдаются в каждой пробирке? Составьте уравнения протекающих реакций. Какими металлами можно заменить в этом опыте цинк?

Опыт 2. Взаимодействие металлов с разбавленными растворами кислот.

а) В две пробирки поместите по небольшому кусочку медной проволоки и магния и добавьте по 5–6 капель 2 н. раствора H_2SO_4 . В какой пробирке наблюдается выделение газа и какого?

б) Аналогичные опыты проведите для меди и алюминия с 2 н. раствором HNO_3 . При необходимости содержимое пробирок осторожно нагрейте. Что наблюдаете? Составьте уравнения протекающих реакций. Сделайте выводы.

Опыт 3. Взаимодействие металлов с концентрированными растворами кислот.

а) В две пробирки поместите по небольшому кусочку медной и алюминиевой проволоки и прилейте по 5–6 капель концентрированной HCl . Попробуйте содержимое пробирок нагреть. Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения протекающих реакций.

б) Аналогичные опыты проведите с концентрированным раствором серной кислоты для меди и магния. По характерному запаху определите состав газа, выделяющегося в пробирке с магнием. Составьте уравнения протекающих реакций.

в) С концентрированным раствором HNO_3 выполните аналогичные опыты для меди, алюминия и олова. О чем говорит появление бурых паров во всех пробирках при нагревании? Что за осадок серого цвета образуется в пробирке с металлическим оловом? Почему активный металл алюминий не вступает в реакцию с HNO_3

без нагревания? Какие еще металлы не реагируют с концентрированной азотной кислотой при нагревании? Составьте уравнения протекающих реакций. Сравните полученные результаты.

Опыт 4. Взаимодействие магния и алюминия с 30%-ным раствором щелочи.

В две пробирки с небольшими кусочками алюминиевой проволоки и магния прилейте по 8–10 капель 30%-ного раствора NaOH . В какой из пробирок имеет место бурное выделение водорода при нагревании, а в какой – нет? Почему? Составьте уравнение протекающей реакции для металла, вступающего в реакцию со щелочью.

Опыт 5. Получение гидроксидов металлов и изучение их свойств.

а) Взаимодействием равных количеств 2 н. растворов CuSO_4 и NaOH получите осадок гидроксида меди. Осадок разделите на две части. В одну пробирку прибавьте несколько капель 2 н. раствора HCl , а в другую – 30%-ный раствор NaOH до растворения осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Отметьте цвет образующегося раствора.

б) Проведите аналогичный опыт с получением осадка гидроксида алюминия (гидроксид натрия добавляйте осторожно по каплям) и его реакций по отношению к растворам HCl и NaOH . Отметьте скорость растворения осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ в NaOH .

в) Сливанием равных количеств 2 н. растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH получите осадок гидроксида висмута и испытайте его действием растворов HCl и NaOH . В каком случае происходит растворение $\text{Bi}(\text{OH})_3$? Что можно сказать о свойствах трех

видов гидроксидов металлов? Составьте уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионном виде.

5. Содержание отчета

Отчет включает в себя следующие разделы: цель работы, задание, описание опытов и уравнений реакции.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о местоположении металлов в периодической системе Д.И. Менделеева, изменении их свойств по периодам и группам.
2. Перечислите основные физические характеристики, присущие всем металлам.
4. Почему металлы в свободном состоянии в окислительно-восстановительных реакциях всегда выступают в роли восстановителей?
5. В чем заключается специфика взаимодействия металлов с разбавленными и концентрированными кислотами?
6. Какие металлы способны вытеснять водород из воды?
7. С чем связан переход металлов в пассивное состояние при взаимодействии с концентрированными кислотами?
8. Какие металлы склонны вступать в реакцию с водными растворами щелочей? Приведите пример и подтвердите его уравнением реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ОТ НЕЕ

1. Цель работы

Изучение основных типов коррозии металлов, влияния различных факторов на скорость коррозии, методов защиты от коррозии.

2. Задание

- 2.1. Ознакомиться с относительной скоростью коррозии железа в присутствии различных металлов.
- 2.2. Установить влияние рН среды на коррозию железа.
- 2.3. Ознакомиться с коррозией металлов в результате различного доступа кислорода.
- 2.4. Изучить влияние ионов хлора на коррозию алюминия.
- 2.5. Изучить роль защитной пленки в ослаблении коррозии алюминия и способы пассивирования.
- 2.6. Изучить анодную и катодную защиты металлов.
- 2.7. Изучить влияние ингибиторов.

3. Теоретическая часть

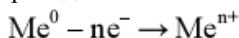
Коррозия металлов – это процесс их разрушения, протекающий самопроизвольно в результате химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Химическая коррозия металлов характерна для сред, не

проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла с окислителем. К химической коррозии относятся:

– газовая коррозия – в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металла, например окисление металлов кислородом воздуха при высоких температурах;

– коррозия в неэлектролитах – агрессивных органических жидкостях (галогензамещенные и тиоорганические соединения), например разрушение двигателей внутреннего сгорания, элементов реактивных двигателей.

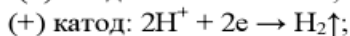
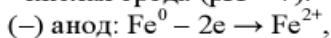
Электрохимическая коррозия (ЭХК) металлов характерна для сред, имеющих ионную проводимость. ЭХК металлов наблюдается при соприкосновении металлов с водой, растворами электролитов, атмосферным воздухом или другими влажными газами. В этих случаях процесс коррозии сопровождается перемещением электронов с одних участков металла к другим, т. е. появляется электрический ток. При ЭХК процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Таким образом, ЭХК – это разрушение металла под действием окружающей среды в результате возникновения гальванических пар. Если в раствор электролита, например серной кислоты, погрузить две металлические пластинки и соединить их между собой, то возникнет замкнутый гальванический элемент. Анодный и катодный процессы будут протекать на разных участках металла. Анодный процесс происходит на участках поверхности с меньшим электродным потенциалом при анодной поляризации, т. е. смещении потенциала в положительную сторону от его равновесного значения, и сопровождается переходом ионов металла в раствор:



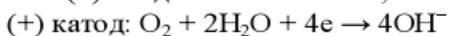
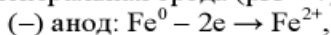
Катодный процесс происходит на участке поверхности с большим электродным потенциалом при катодной поляризации (смещении значения потенциала в отрицательную сторону) и представляет собой восстановление окислителей, присутствующих в растворе электролита. Наиболее распространенные в природе окислители – это растворенный кислород и ионы водорода. Роль катодных участков играют менее активные металлы или неметаллические компоненты. Например, в углеродистых сталях катодными участками являются включения карбида железа – цементита (Fe_3C).

Рассмотрим коррозию железа в кислой ($\text{pH} < 7$) и нейтральной ($\text{pH} = 7$) среде, когда в основной металл включены частицы другого металла. В этом случае роль анода будет выполнять железо (так, его стандартный электродный потенциал меньше, чем у меди), на катоде (медный участок) в кислой среде будет идти процесс восстановления водорода, а в нейтральной среде – кислорода:

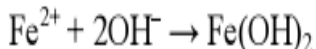
кислая среда ($\text{pH} < 7$):



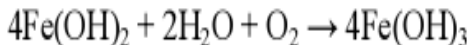
нейтральная среда ($\text{pH} = 7$):



Образовавшиеся в нейтральной среде гидроксил-ионы соединяются с перешедшими в раствор ионами железа:



Гидроксид железа (II) в присутствии воды и кислорода воздуха окисляется до гидроксида железа (III):



Гидроксид железа (III) частично отщепляет воду, образуя бурую ржавчину:



В первом случае процесс называют коррозией с водородной деполяризацией. В результате перехода электронов с анода на катод потенциал катода становится более отрицательным, а потенциал анода более положительным, т. е. происходит выравнивание потенциалов, и коррозия замедляется или вовсе прекращается. Идущая здесь поляризация играет положительную роль, иначе коррозия протекала бы с большой скоростью. Однако наряду с поляризацией идет процесс деполяризации – повышается потенциал катода за счет окислителей, принимающих на нем электроны. Такие окислители называются катодными деполяризаторами. Ими являются ионы водорода в кислой среде и кислород, всегда содержащийся в воде и ее растворах, в нейтральной и щелочной средах. Распространенной причиной возникновения ЭХК является аэрация – неравномерный доступ кислорода (или воздуха) к разным участкам одного и того же металла. Рассмотрим коррозию железа в атмосфере влажного газа или под каплей воды. При этом возникает концентрационный микрогальванический элемент. По краям капли, где кислорода больше, возникает катодный участок, а в центре, где слой воды больше и кислороду проникнуть труднее, возникает анодный участок (рис. 3). Примером может служить вбитый во влажное дерево гвоздь. Та часть изделия (гвоздя), к которой доступ воздуха свободен, является катодом, а часть гвоздя, находящаяся в дереве, будет анодом.

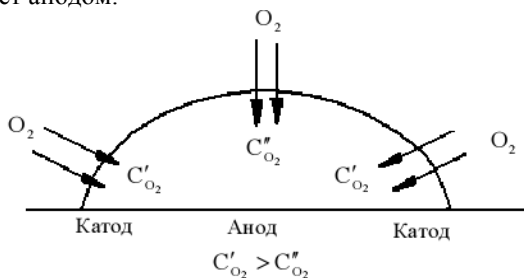
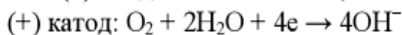
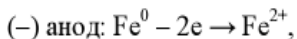


Рис. 3. Схема возникновения микрогальванических пар при неравномерном доступе кислорода (C_{O_2} – концентрация кислорода)



Т.о возникает коррозия.

Чем дальше в ряду напряжений металла находятся металлы, из которых образуются микрогальванические элементы, тем скорость коррозии выше. Скорость коррозии возрастает с увеличением в электролите окислителей и понижением рН, а также с повышением температуры. Коррозия металлов причиняет огромные убытки. В результате коррозии металлические изделия теряют свои ценные технические свойства. Поэтому очень большое значение имеет антикоррозионная защита металлов и сплавов. К основным способам борьбы с коррозией относятся: электрозащита; защитные покрытия, которые подразделяются на металлические и неметаллические; деаэрация воды, удаление из нее растворенных газов, в первую очередь кислорода и водорода; введение в раствор электролита ингибиторов; применение химически стойких сплавов. К электрозащите относятся катодная и протекторная защита. Это способы, при которых в системе возникает направленный поток электронов. Суть протекторной защиты состоит в следующем: два металла – защищаемый и протектор – приводятся в тесный контакт. Металл протектора подбирается так, чтобы он оказался анодом по отношению к защищаемому изделию. В первую очередь разрушается анод, защищаемое изделие сохраняется. Данный вид защиты относится к электрозащите, так как в системе возникает направленный поток электронов. Электрозащита применяется в тех случаях, когда объем окружающей агрессивной среды очень велик. Электрозащита применяется на морских судах (подводные части), а также для защиты всех подводных и подземных сооружений. В качестве защитных металлических покрытий в основном используют цинк (Zn) и олово (Sn). Покрытие цинком –цинкование. Покрытие оловом – лужение. По соотношению потенциалов защищаемого металла и покрытия все защитные покрытия делятся на катодные и анодные. Примером анодного покрытия может служить оцинкованное железо. В этом случае защищаемый металл менее активен, чем металл покрытия, так как стандартный электродный потенциал железа равен $-0,44$ В, а цинка $-0,76$ В. В случае нарушения защитного покрытия в первую очередь начнет разрушаться само покрытие. Примером катодного покрытия служит луженое железо. При разрушении покрытия будет разрушаться защищаемый металл. В настоящее время металлические покрытия широко применяются. Кроме защитной функции они могут выполнять декоративную функцию, а также весьма различные технологические назначения. К защитным неметаллическим покрытиям относят краски, лаки, эмали, полимеры. К ним относятся также фосфатирование и оксидирование (воронение) стали. К ингибиторам коррозии относятся обычно органические вещества, содержащие атом азота (амины, имины и т. п.), неподеленная пара электронов которого создает условия для адсорбции ингибиторов на активных участках металла, пассивируя их.

4. Порядок выполнения работы

Опыт 1. Коррозия в результате неравномерной аэрации.

Очистите стальную пластинку наждаком, промойте и высушите фильтровальной бумагой. На чистую поверхность

нанесите в одну точку 1–2 капли 3%-ного раствора хлорида натрия, 1–2 капли гексацианоферрата (III) калия и 2–3 капли фенолфталеина. Отметьте, где появляется синее (присутствие иона железа двухвалентного) и розовое (присутствие ионов OH^-) окрашивание. Объясните причину.

Опыт 2. Влияние ионов хлора (Cl^-) на коррозию алюминия.

В каждую из двух пробирок поместите по кусочку алюминия. Добавьте в одну из них раствор сернокислой меди, а в другую – раствор хлорной меди. Отметьте, в какой пробирке коррозия идет сильнее. В пробирку с раствором сернокислой меди добавьте несколько кристалликов хлорида натрия. Отметьте произошедшие изменения. Сделайте вывод о влиянии ионов хлора на скорость коррозии.

Опыт 3. Роль оксидной пленки в ослаблении коррозии.

В пробирку налейте 1 мл азотнокислой ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и опустите туда на 1–2 мин кусочек алюминиевой проволоки. Затем достаньте его из раствора, тщательно ополосните водой и оставьте на несколько минут на воздухе. Объясните изменения, происходящие на поверхности.

Опыт 4. Пассивирование металлов на примере алюминия.

В три пробирки поместите по кусочку алюминия, предварительно удалив при помощи наждачной бумаги оксидную пленку. Затем в одну пробирку прилейте 2–3 мл концентрированной кислоты, в другую – такой же объем 10%-ного раствора бихромата калия, а третью оставьте без изменения. Через 3–4 мин слейте растворы с кусочков алюминия и промойте их водой. Затем прилейте во все три пробирки по 2–3 капли соляной кислоты и обратите внимание на скорость растворения алюминия. Отметьте свои наблюдения и объясните их.

Опыт 5. Защитные свойства металлических покрытий.

В пробирку налейте по 1 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты и по две капли гексацианоферрата (III) калия. Опустите полоску оцинкованного железа. Отметьте, появление интенсивного синего окрашивания. Почему оцинкованное железо считается вариантом анодной защиты, а луженое – катодной защиты?

Опыт 6. Влияние ингибиторов на замедление коррозии.

В две пробирки налейте по 1 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты и опустите туда по кусочку цинка. В одну пробирку прибавьте 1–2 капли ингибитора (анилина или уротропина) и хорошо перемешайте. В какой из пробирок металл корродирует быстрее? Объясните механизм действия ингибитора.

5. Содержание отчета

Отчет включает в себя следующие разделы: цель работы, задание, описание опытов и уравнений реакции.

Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия металлов?
2. Что является причиной химической коррозии? Приведите примеры химической коррозии.
3. Что является причиной электрохимической коррозии? Как происходит коррозия оцинкованного и луженого железа: а) во влажном воздухе; б) в кислоте?
4. Каков механизм коррозионных процессов при наличии посторонних включений в основной металл?
5. Каков механизм электрохимической коррозии при неравномерной аэрации?
6. Какие существуют методы защиты от коррозии?
7. Какое покрытие металла называют анодным и какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа.
8. Что такое ингибиторы? В чем заключается механизм их действия при защите металла от коррозии?
9. Почему при деаэрации коррозия замедляется?

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов / Н.С. Ахметов. - 7-е издание, стереотипное - М.: Высшая школа, 2008. - 743 с.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей и неорганической химии / Под ред. Рабиновича В.А.. - М.: "ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС", 2008 - 240 с.
3. Глинка. Н.Г. Общая химия: учебное пособие для вузов /Под ред. А.И. Ермакова. - 30-е изд., испр. - М.: "ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС", 2007. - 728 с
4. Ляндзберг Р.А., Саушкина Л.Н. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии. Ч.1: Учебно-методическое пособие (практикум) – Петропавловск-Камчатский. КамчатГТУ: 2008
5. Стась Н.Ф., Плакидкин А.А., Князева Г.Н., Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: Учебное пособие. – Томск: Издательство ТПУ, 2007