

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра химии

ХИМИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
для студентов 1-го курса БГУИР

Минск БГУИР 2010

УДК 54(076.5)
ББК 24.1я73
Х46

С о с т а в и т е л и :

И. А. Забелина, А. П. Молочко, Н. П. Соловей, Л. В. Ясюкевич

Р е ц е н з е н т :

доцент кафедры электронной техники и технологии БГУИР, кандидат физико-математических наук Г. М. Шахлевич

Химия : лаб. практикум для студ. 1-го курса БГУИР / сост. Х46 И. А. Забелина [и др.]. – Минск : БГУИР, 2010. – 58 с.
ISBN 978-985-488-602-2.

Содержит краткие теоретические сведения, методику проведения эксперимента, контрольные вопросы и справочные данные, требования к составлению отчета.

В конце каждого опыта даны теоретические задания и дополнительные вопросы, способствующие более глубокому осмыслению результатов эксперимента, их анализу и грамотному оформлению отчета по выполненной лабораторной работе.

Предназначен для студентов всех специальностей дневной, заочной и дистанционной форм обучения БГУИР.

УДК 54 (076.5)
ББК 24.1я73

ISBN 978-985-488-602-2

© УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 2010

Содержание

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам.....	4
Правила построения графиков.....	5
Лабораторная работа №1 КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	6
Лабораторная работа №2 ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	17
Лабораторная работа №3 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ.....	32
Лабораторная работа №4 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ.....	47
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	56

Библиотека БГУИР

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам

Отчет оформляется студентом индивидуально на листах формата А4 с **одной стороны листа** по следующей схеме.

Название лабораторной работы

Цель работы (приводится к каждой лабораторной работе).

Экспериментальная часть

1. Название опыта (из методического пособия)

1.1. Ход и данные опыта

Из приведенного в пособии порядка выполнения опыта и записей в рабочей тетради выбрать краткую информацию, отражающую:

- условия проведения опыта (концентрации веществ, температура и т.д., обратив внимание на постоянство этих параметров или их изменение);
- основные этапы проведения эксперимента (исключается подробное переписывание инструкции по выполнению опыта из методического пособия в отчет).

Данные опыта оформляются в виде таблиц или в виде краткого описания наблюдаемого внешнего признака реакции (изменение окраски, выпадение осадка, выделение газа).

1.2. Расчет и анализ данных, или анализ результатов наблюдений

Приводятся расчетные формулы в общем виде, указывается последовательность их преобразования. Численные значения всех величин подставляются в уравнения с учетом их размерностей. В соответствии с требованиями выполняются графики. Обязательно записывается уравнение в молекулярной и ионной формах той реакции, которая лежит в основе эксперимента.

В анализе данных следует объяснить полученные результаты, т.е.:

- установить характер наблюдаемой зависимости;
- выяснить причину наблюдаемой зависимости, используя теоретический материал;
- дать исчерпывающие ответы на все поставленные вопросы и выполнить все задания каждого опыта.

1.3. Выводы

Вывод делается по каждому опыту как **краткое обобщенное сообщение** о полученном результате. Например:

«Установлена зависимость (характер влияния, принцип действия и т. д.) ...»

«Показано, что ...»

«Результаты опыта согласуются (подтверждают и т. д.) с таким-то теоретическим положением (законом, принципом, правилом и т. д.)».

1.4. Ответы на контрольные вопросы

Вопросы или условия задач приводятся полностью или в сокращенном виде. Решения задач должны быть полными, а ответы – исчерпывающими.

! К защите работы допускаются студенты, выполнившие лабораторную работу и оформившие отчет в соответствии с требованиями.

Правила построения графиков

При графической обработке экспериментальных данных применяется прямоугольная система координат. **На ось абсцисс наносятся значения независимой переменной x , на ось ординат – значения функции y .**

Так как результаты опыта в той или иной степени неточны, то всегда будет наблюдаться разброс точек. Поэтому кривую следует проводить таким образом, чтобы она была плавной и проходила возможно ближе ко всем нанесенным точкам. При обнаружении точек, значительно удаленных от кривой, эксперимент в этой области следует считать ошибочным и данные не учитывать.

Кривая должна занимать почти все поле координат. Для этого в качестве опорных точек при разметке осей следует выбирать не опытные, а округленные и равноотстоящие значения x и y (в интервале, охваченном экспериментом). Например, если x меняется в пределах от 0,53 до 0,97 единиц, то ось абсцисс целесообразно ограничить слева значением 0,5, а справа – 1,0. После этого наносятся результаты наблюдений. Это позволит впоследствии быстро и легко определить координаты любой точки на кривой (рис. 1).

Соотношение масштабов по координатным осям следует выбирать таким, чтобы кривая не была очень крутой или же очень полой, т. е. сжатой по одной оси и растянутой по другой. Слишком мелкий масштаб приведет к утрате точности, излишне крупный – к непроизводительной затрате времени на построение графика.

Графики рекомендуется рисовать на миллиметровой бумаге карандашом. На координатных осях следует указать обозначения величин и размерность данных. В подрисуночных подписях исключается указание величин через буквенные обозначения. Подпись к рисунку размещается под графиком (см. рис. 1). Например:

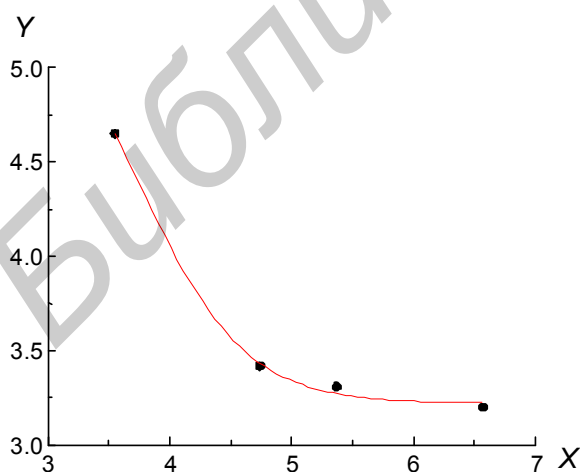


Рис. 1. Пример изображения опытных данных в удачно выбранном масштабе и с правильно проведенной кривой

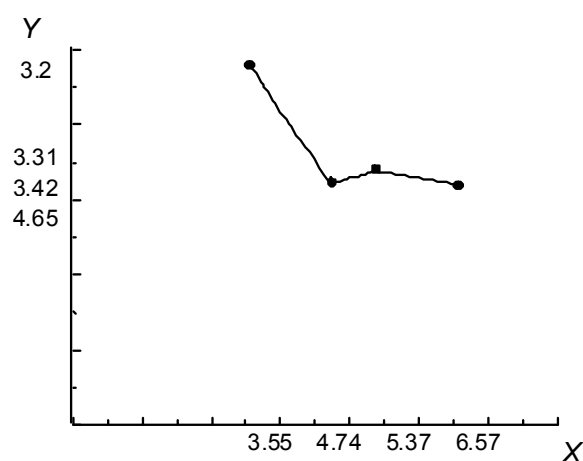


Рис. 2. Пример изображения опытных данных в неудачно выбранном масштабе и с неправильно проведенной кривой

Лабораторная работа №1

КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость и равновесие физико-химических процессов.

1.1. Теоретическая часть

1.1.1. Скорость физико-химических процессов

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания физико-химических процессов.

В химической кинетике различают гомогенные и гетерогенные процессы. **Гомогенные процессы** протекают во всем объеме, реагирующие вещества находятся в одной фазе, молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. **Гетерогенные процессы** протекают на границе раздела фаз.

Скорость физико-химического процесса – изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

Скорость гомогенной реакции можно определить как изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени.

Скорость гетерогенных реакций измеряется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося в единицу времени на единицу поверхности. Процесс осуществляется не в объеме твердого вещества, а на поверхности, концентрация его остается постоянной, поэтому **скорость гетерогенных реакций определяется изменением концентрации газов или жидкостей.**

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газов), присутствия в системе катализаторов, от поверхности взаимодействия реагирующих веществ (в случае гетерогенной реакции) и т.д.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом химической кинетики – **законом действия масс (ЗДМ): скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.**

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ выражение закона запишется как

$$v_{\text{гом}} = kC_A^a C_B^b, \quad (1.1)$$

где $v_{\text{гом}}$ – скорость реакции; k – константа скорости химической реакции; C_A^a и C_B^b – концентрации реагирующих веществ, моль/л; a , b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

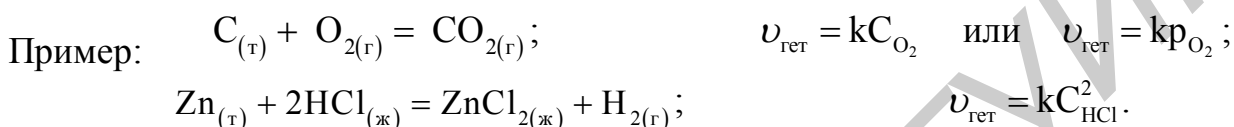
Физический смысл константы скорости (k): k показывает, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и парциальных давлений (для газов).

Для реагирующих веществ в газообразном состоянии вместо концентраций в законе действия масс можно использовать их парциальные давления:

$$v_{\text{гом}} = k p_A^a p_B^b. \quad (1.2)$$

В случае гетерогенных процессов в закон действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или растворе. Концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, постоянны и включены в константу скорости.



В общем случае скорость реакции в гетерогенных процессах пропорциональна поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Чем больше поверхность взаимодействия, тем больше вероятность столкновения взаимодействующих частиц, и, следовательно, больше скорость гетерогенной реакции.

Закон действия масс справедлив для простых реакций, протекающих в газах или растворах. Для сложных гомогенных реакций закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом. Скорость сложных реакций определяется самой медленной (лимитирующей) стадией.

В гетерогенных процессах, отличающихся сложностью и многостадийностью, закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является сама химическая реакция.

Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости физико-химического процесса от температуры приближенно выражается **правилом Вант-Гоффа**: при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций возрастает примерно в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (1.3)$$

где v_{T_2} и v_{T_1} – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ; $\Delta T = T_2 - T_1$;

γ – **температурный коэффициент скорости** (значения изменяются от 2 до 4), показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры на 10 градусов. Численное значение γ зависит от природы реагирующих веществ и для данной реакции есть величина постоянная.

Увеличение скорости химической реакции с повышением температуры связано с возрастанием числа активных молекул, обладающих избыточной энергией. Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы

столкновение было эффективным, называется **энергией активации** E_a . Численное значение E_a зависит от природы реагирующих веществ и катализатора. Чем больше значение E_a , тем меньше скорость химической реакции.

Функциональную зависимость скорости реакции от температуры выражает **уравнение Аррениуса**:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (1.4)$$

где k – константа скорости; A – постоянная величина для реакции, характеризует общее число столкновений с благоприятной ориентацией, не зависит от температуры; e – основание натурального логарифма; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Множитель $e^{-E_a/RT}$, называемый экспоненциальным, характеризует долю активных столкновений (столкновений активных частиц) от их общего числа. Анализ уравнения Аррениуса показывает: при повышении температуры возрастает доля активных столкновений, объясняя экспоненциальную зависимость скорости реакции от температуры.

Следствие из уравнения Аррениуса (1.4): при увеличении температуры в большей степени растет константа скорости той реакции, энергия активации которой больше.

Зная k_{T_1} и k_{T_2} , можно вычислить E_a из соотношения

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \text{или} \quad \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right). \quad (1.5)$$

Одним из наиболее распространенных в практике способов изменения скорости процессов является **катализ**. При катализе реакция протекает через ряд промежуточных стадий, каждая из которых характеризуется определенным значением энергии активации: катализаторы уменьшают E_a , ингибиторы (замедлители) увеличивают E_a .

1.1.2. Равновесие в физико-химических процессах

По принципу обратимости реакции можно разделить на обратимые, идущие одновременно в двух противоположных направлениях, и необратимые, идущие до конца в данном направлении. Обратимые реакции в закрытой системе при постоянной температуре и давлении идут до состояния равновесия.

Химическое равновесие – состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны. Концентрации реагирующих веществ, установившиеся к моменту наступления равновесия, называют равновесными, они остаются постоянными до нарушения химического равновесия.

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} - \text{кинетическое условие равновесия.}$$

Численно химическое равновесие характеризуется величиной константы равновесия. В общем случае для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}, \quad (1.6)$$

где K_C – константа равновесия; $k_{\text{пр}}$, $k_{\text{обр}}$ – константы скорости прямой и обратной реакции; C_C , C_D , C_A , C_B – равновесные концентрации веществ, моль/л; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Для газообразных систем можно использовать равновесные парциальные давления газов. Тогда

$$K_P = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (1.7)$$

В гетерогенных системах в выражения константы равновесия не входят концентрации твердых веществ. Например, для равновесной системы



Физический смысл K_C (K_P): константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения системой равновесного состояния. Чем больше численное значение K , тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции и, следовательно, тем с большей скоростью до достижения равновесия идет прямая реакция.

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентраций (парциальных давлений), присутствия катализатора. Введение катализатора в систему не влияет на отношение $k_{\text{пр}} / k_{\text{обр}}$, т.е. на значение константы равновесия: одинаково уменьшается энергия активации и увеличивается константа скорости как прямой, так и обратной реакций.

Увеличение или уменьшение константы равновесия при изменении температуры определяется соотношением между энергиями активации прямой и обратной реакций. Разность энергий активации прямой и обратной реакций определяет тепловой эффект процесса $|\Delta H| = |E_{\text{а.пр}} - E_{\text{а.обр}}|$.

Для эндотермической реакции ($\Delta H > 0$, $Q < 0$) энергия активации прямой реакции больше энергии активации обратной и с увеличением температуры скорость прямой реакции увеличится больше, чем скорость обратной (следствие из уравнения Аррениуса). Следовательно, увеличивается отношение $k_{\text{пр}} / k_{\text{обр}}$, определяя рост численного значения константы равновесия эндотермической реакции при повышении температуры.

Для экзотермической реакции ($\Delta H < 0$, $Q > 0$) энергия активации прямой реакции меньше энергии активации обратной и с увеличением температуры скорость обратной реакции увеличится больше, чем скорость прямой (следствие из уравнения Аррениуса). Следовательно, отношение $k_{\text{пр}} / k_{\text{обр}}$ уменьшается и при повышении температуры уменьшается константа равновесия экзотермической реакции.

Влияние изменения внешних условий на положение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях: концентрации, температуре, давлении. При изменении одного из этих условий равновесие нарушается вследствие неодинакового изменения скоростей прямой и обратной реакций. **Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом или смещением положения равновесия.** Если скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции, равновесие смещается вправо. Если скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной, то равновесие смещается влево. С течением времени в системе устанавливается новое химическое равновесие, которое характеризуется равенством скоростей ($v'_{\text{пр}} = v'_{\text{обр}}$) и новыми равновесными концентрациями всех веществ в системе.

Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая ослабляет это воздействие.*

Применительно к трем основным типам внешнего воздействия – изменению концентрации, давления и температуры – принцип Ле Шателье трактуется следующим образом.

1. При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в направлении той реакции, по которой это вещество расходуется; при уменьшении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

2. При изменении температуры изменяются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. **Для выяснения влияния температуры на химическое равновесие необходимо знать знак теплового эффекта реакции.** При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры – в сторону экзотермической.

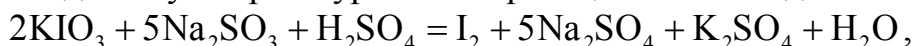
3. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газа, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, т.е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

1.2. Экспериментальная часть

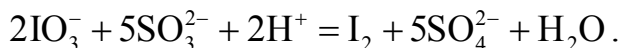
1.2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Для наблюдения зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ используем реакцию взаимодействия раствора иодата калия

(KIO_3) с раствором сульфита натрия (Na_2SO_3) в присутствии серной кислоты и крахмала (индикатора на свободный иод). Процесс взаимодействия протекает в несколько стадий. Суммарное уравнение реакции имеет вид



или в ионной форме



Считая началом реакции момент сливания растворов реагентов, а концом – момент выделения свободного иода (появление синей окраски), можно установить время реакции (τ) по секундомеру и определить относительную скорость реакции как $1/\tau$. Изменяя концентрацию раствора одного из реагентов, можно установить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при постоянной температуре.

Для выполнения опыта используйте растворы: раствор А (0,002 н раствор иодата калия), раствор Б (0,02 н раствор сульфита натрия, содержащий в 500 мл 0,02 н раствора Na_2SO_3 , 50 мл 2 н раствора серной кислоты и 50 мл 1 %-ного раствора крахмала). Реакция проводится при постоянной температуре (комнатной), постоянной концентрации иодата калия (раствор А) и переменной концентрации сульфита натрия (табл. 1.1, раствор Б).

Порядок выполнения опыта. Приготовьте, используя мерный цилиндр и пронумерованные химические стаканы, раствор Б пяти различных концентраций согласно табл. 1.1.

Возьмите 2 пробирки, в одну из них внесите пипеткой 20 капель раствора А, в другую из стакана №1 – 20 капель раствора Б (первый вариант концентрации). Быстро слейте растворы и одновременно включите секундомер (в процессе опыта пробирку не встряхивайте). В момент появления синего окрашивания выключите секундомер. Данные внесите в табл. 1.1. Затем в том же порядке выполните 2, 3, 4 и 5-й варианты опыта. Для каждого варианта рассчитайте относительную скорость процесса ($1/\tau, \text{c}^{-1}$) и занесите в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Номер стакана	Объём, мл		Относительная концентрация раствора Б (нормальность)	Время τ , с	Относительная скорость реакции $V = 1/\tau, \text{c}^{-1}$
	Раствор Б	Дистил. вода			
1	10	0	0,02		
2	10	5	0,0133		
3	10	10	0,01		
4	10	15	0,008		
5	10	20	0,0066		

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, откладывая по оси абсцисс относительную концентрацию раствора сульфита натрия, по оси ординат – относительную скорость реакции.

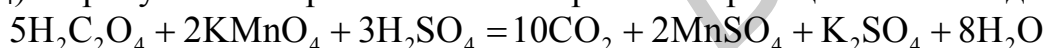
2. Объясните, почему при повышении концентрации сульфита натрия изменяется (увеличивается или уменьшается) скорость исследуемой реакции? С чем это связано?

3. Какой кинетический закон устанавливает зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ? Запишите его выражение для исследуемой реакции. Подтверждает ли полученный в опыте результат выполнение этого закона для исследуемой реакции?

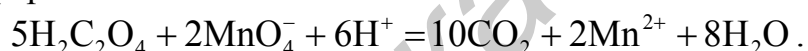
4. Сделайте общий вывод о влиянии концентрации на скорость реакции.

1.2.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Для изучения зависимости скорости реакции от температуры воспользуемся реакцией окисления щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) перманганатом калия (KMnO_4) в присутствии серной кислоты. Уравнение реакции имеет вид



или в ионной форме



В кислой среде ион MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} , в результате цвет раствора изменяется: от красно-фиолетового цвета (цвет иона MnO_4^-) до бледно-розового (цвет иона Mn^{2+} при большой концентрации) или бесцветного (при малой концентрации). *Реакция проводится при постоянной концентрации реагирующих веществ и переменной температуре* (табл. 1.2).

Порядок выполнения опыта. Возьмите 8 пробирок и поместите в 4 из них по 20 капель 0,1 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В остальные 4 пробирки внесите в каждую 20 капель KMnO_4 и 20 капель концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (строго соблюдайте указанную последовательность сливания растворов). Охладите полученные смеси на воздухе (или под струей холодной воды) до комнатной температуры.

Поместите пробирку с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и пробирку со смесью KMnO_4 и H_2SO_4 в отверстие крышки, которой закрыт химический стакан, заполненный на 2/3 объема подогретой до 30 °С водой. Контроль температуры осуществляйте с помощью спиртового термометра (пробирки и термометр не должны касаться дна стакана). Выдержите пробирки с растворами в течение 1,5–2 мин, затем перелейте содержимое пробирки с подкисленным перманганатом калия в пробирку со щавелевой кислотой, не вынимая последнюю из стакана. Отметьте время по секундомеру с момента смешения растворов до полного их обесцвечивания и данные занесите в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Номер опыта	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Время от начала реакции до конца, τ, c	Относительная скорость реакции $v = 1/\tau, \text{c}^{-1}$
1	30		
2	40		
3	50		
4	60		

Затем в той же последовательности выполните 2-й – 4-й варианты опыта при температурах 40°C , 50°C , 60°C . Для каждого варианта рассчитайте относительную скорость реакции ($1/\tau, \text{c}^{-1}$) и данные внесите в табл. 1.2.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Рассчитайте температурный коэффициент в интервалах: $30\text{--}40^\circ\text{C}$ ($v_{40^\circ\text{C}}/v_{30^\circ\text{C}}$), $40\text{--}50^\circ\text{C}$ ($v_{50^\circ\text{C}}/v_{40^\circ\text{C}}$), $50\text{--}60^\circ\text{C}$ ($v_{60^\circ\text{C}}/v_{50^\circ\text{C}}$), вычислите его среднее значение ($\gamma_{\text{ср}}$). Выполняется ли для исследуемой реакции правило Вант-Гоффа? От каких факторов зависит численное значение γ ?

2. Постройте график зависимости скорости реакции от температуры, отложив по оси абсцисс температуру, по оси ординат – относительную скорость. Какой вид имеет полученная зависимость?

3. Объясните, почему при увеличении температуры увеличивается скорость исследуемой реакции. Как это связано с изменением числа активных частиц?

4. Сделайте общий вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

1.2.3. Зависимость скорости гетерогенной реакции от величины поверхности реагирующих веществ

В две пробирки поместите одинаковое количество (по одному полному микрошпателю) мела и мрамора. По возможности одновременно долейте в пробирки одинаковые объемы (2 – 3мл) 10 %-ного раствора соляной кислоты. Наблюдайте выделение газа в обеих пробирках. Отметьте, в какой из пробирок выделение газа закончится раньше.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

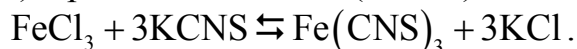
1. Напишите уравнения реакций взаимодействия мела и мрамора с соляной кислотой, учитывая, что мел и мрамор имеют одинаковую химическую формулу CaCO_3 .

2. Объясните различие скоростей реакций. Какой фактор в данном случае влияет на увеличение скорости реакции? Запишите выражение закона действия масс для каждой реакции.

3. Сделайте общий вывод о влиянии величины поверхности реагирующих веществ на скорость реакции.

1.2.4. Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие исследуется при постоянной температуре на примере реакции взаимодействия хлорного железа (FeCl_3) с роданидом калия (KCNS):



Красное окрашивание роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ позволяет следить за сдвигом химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ.

Порядок выполнения опыта. Налейте в химический стакан 5 мл 0,01 н раствора FeCl_3 и добавьте 5 мл 0,01 н раствора KCNS (или NH_4CNS). Полученный раствор разлейте на 4 пробирки. В первую пробирку добавьте 3–5 капель концентрированного раствора FeCl_3 , во вторую – 2–3 капли концентрированного раствора KCNS , в третью поместите немного твердого KCl (или NH_4Cl), встряхните пробирку, чтобы ускорить растворение соли. Сравните интенсивность окраски полученных растворов с цветом раствора в контрольной пробирке. Результаты наблюдений запишите в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия (\rightarrow , \leftarrow , \rightleftharpoons)
1	FeCl_3		
2	KCNS		
3	KCl		
4	Контрольная		

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Запишите кинетическое условие равновесия исследуемой реакции.
2. Используя ЗДМ, объясните, как изменится скорость, и какой реакции (прямой или обратной) при каждом указанном (табл. 1.3) изменении концентрации веществ? К чему это приведет? В каком направлении смещается равновесие в каждом случае?
3. Подтверждает ли установленное в ходе опыта изменение скоростей реакций и смещение равновесия принцип Ле Шателье?
4. Запишите выражение константы равновесия (K_C) для данной равновесной системы. Зависит ли численное значение константы равновесия от концентрации реагирующих веществ?

1.2.5. Влияние температуры на состояние равновесия

При взаимодействии йода с крахмалом образуется вещество сложного состава – йодокрахмал, синего цвета. Реакцию можно представить в виде



Изменение интенсивности синего окрашивания йодокрахмала позволяет следить за сдвигом химического равновесия при изменении температуры.

Порядок выполнения опыта. В пробирку налейте 4–5 мл раствора крахмала и добавьте несколько капель 0,1 н раствора I_2 до появления синего окрашивания. Разделите содержимое пробирки на две. Нагрейте одну пробирку с раствором, поместив её в стакан с горячей водой. Затем охладите её до комнатной температуры (под проточной водой), наблюдая в обоих случаях за изменением окраски растворов и сравнивая её с контрольной.

При оформлении анализа результатов опыта ответьте на вопросы.

1. Почему при повышении температуры в большей степени (результат опыта) увеличивается скорость обратной реакции? Объясните, как это связано с энергией активации и тепловым эффектом реакции. В каком направлении смещается равновесие?

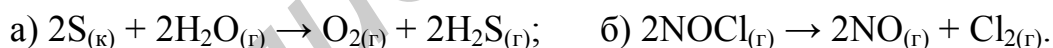
2. Подтверждает ли установленное в ходе опыта изменение скоростей реакций и смещение равновесия принцип Ле Шателье?

3. Как изменится численное значение константы равновесия данной реакции при повышении температуры?

4. Сделайте общий вывод о влиянии температуры на положение химического равновесия обратимой реакции.

1.3. Контрольные вопросы

1. Запишите выражение ЗДМ для реакций:



Как изменится их скорость, если: для реакции «а» увеличить объем в 2 раза, для реакции «б» повысить температуру на 20 К ($\gamma = 5$)? Ответ подтвердите расчетами.

2. Для реакции $2N_2O_{5(г)} \rightarrow 2N_2O_{4(г)} + O_{2(г)}$ константа скорости при 288 К равна $0,475 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·мин), а при 298 К – $0,203 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·мин). Вычислите энергию активации этой реакции и проверьте для данного примера на основании соответствующих расчетов применимость правила Вант-Гоффа.

3. Константа равновесия реакции $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ при температуре 927 °С равна 0,74. Рассчитайте значение K_c этой реакции при 727 °С, если равновесные концентрации веществ равны (моль/л): 0,04 (CO); 0,64 (H_2O); 0,16 (CO_2); 0,16 (H_2), и установите направление смещения равновесия в системе при понижении температуры. Какая это реакция экзо- или эндотермическая?

Как повлияет повышение давления в системе на смещение равновесия и численное значение константы равновесия данной реакции?

Литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.
3. Забелина, И. А. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным работам по курсу «Химия». В 2 ч. Ч. 1. / И. А. Забелина, Л. В. Ясюкевич. – Минск : БГУИР, 1998.

Библиотека БГУИР

Лабораторная работа №2

ЭЛЕКТРОЛИТЫ.

РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: изучить влияние различных факторов на степень диссоциации электролитов и характер гидролиза солей.

2.1. Теоретическая часть

2.1.1. Общая характеристика растворов электролитов

Электролиты – вещества, которые в растворах и расплавах полностью или частично состоят из ионов и проводят электрический ток. К электролитам относятся водные растворы кислот, оснований и солей, а также расплавы многих солей, оснований, оксидов, гидридов s-металлов.

Электропроводность электролитов обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле. Растворы (расплавы) электролитов являются ионными проводниками, или проводниками второго рода. (Проводниками первого рода называют проводники с электронным типом проводимости).

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул электролита на ионы. В растворах диссоциация происходит под действием молекул растворителя.

Электролитической диссоциации подвергаются ионные соединения и молекулярные соединения с полярной ковалентной связью в полярных растворителях, среди которых важнейшим является вода. При электролитической диссоциации в воде ионы гидратированы, т.е. окружены оболочкой из молекул воды, свободные ионы в водных растворах отсутствуют. Уравнения электролитической диссоциации обычно записываются в упрощенной форме без указания гидратной оболочки.

Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы: положительно заряженные – катионы (Na^+ , Al^{3+} , Cu^{2+}) и отрицательно заряженные – анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-). При этом раствор остается в целом электронейтральным: алгебраическая сумма зарядов ионов равняется нулю.

С точки зрения теории электролитической диссоциации **кислотами** называются вещества, которые диссоциируют в воде на ионы водорода H^+ , **основаниями** – вещества, диссоциирующие на гидроксид-ионы OH^- , **солями** – соединения, образующие при диссоциации катионы металлов и анионы кислотных остатков.

Способы выражения концентрации растворов

Важной характеристикой растворов электролитов является их концентрация – содержание растворенного вещества в определенном объеме (массе) рас-

творя или растворителя. Наиболее часто используют следующие способы выражения концентрации растворов:

а) **массовая доля** (ω), выраженная в долях от 0 до 1 – отношение массы растворенного вещества (m' , г) к массе раствора (m , г):

$$\omega = \frac{m'}{m}. \quad (2.1)$$

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах (**процентная концентрация**) – масса растворенного вещества в 100 г раствора.

Например: 15 %-ный водный раствор хлорида натрия состоит из 15 г NaCl и 85 г H₂O;

б) **молярная концентрация, или молярность** (C_M или M), – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m'}{MV} = \frac{n}{V}, \quad \text{моль/л}, \quad (2.2)$$

где $n = \frac{m'}{M}$ – количество вещества, моль; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

Например: 2 М раствор H₂SO₄ содержит в 1 л раствора 2 моля H₂SO₄, или $2 \cdot 98 = 196$ г ($M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль);

в) **эквивалентная концентрация, или нормальность** (C_N или n) – число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{m'}{\mathcal{E}V} = \frac{n_{\mathcal{E}}}{V}, \quad \text{моль-экв/л}, \quad (2.3)$$

где \mathcal{E} – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль; $n_{\mathcal{E}}$ – число моль-эквивалентов.

Примечание. Эквивалент элемента (Э) – такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или ½ моля атомов кислорода. Масса одного эквивалента, выраженная в граммах, называется **эквивалентной массой**. Эквивалент выражается в молях, эквивалентная масса – в граммах на моль.

Эквивалент водорода равен 1 молю его атомов, а эквивалентная масса равна 1 г/моль.

Эквивалент кислорода равен ½ моля его атомов, а эквивалентная масса равна 8 г/моль.

Эквивалент и эквивалентную массу простого вещества можно рассчитать по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{M}{B}, \quad (2.4)$$

где M – молярная масса атомов, г/моль; B – валентность.

Например: $\mathcal{E}_{Ca} = 40/2 = 20$ г/моль, или ½ моль его атомов.

Эквивалентные массы сложных веществ (кислот, оснований, солей) определяются из соотношений:

$$\mathcal{E}_{\text{кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{n_{(\text{H}^+)}}; \quad \mathcal{E}_{\text{основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{n_{(\text{OH}^-)}}; \quad \mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{V_{\text{Me}} \cdot n_{\text{Me}}}, \quad (2.5)$$

где $M_{\text{кислоты}}$, $M_{\text{основания}}$, $M_{\text{соли}}$ – мольные массы соответственно кислоты, основания, соли, г/моль; $n_{(\text{H}^+)}$, $n_{(\text{OH}^-)}$ – число ионов водорода (гидроксильных групп), вступивших в реакцию; V_{Me} – валентность металла; n_{Me} – число атомов металла в молекуле соли.

Например: 2 н раствор H_2SO_4 содержит в 1 л раствора 2 Э H_2SO_4 , или 2 (98/2) = 98 г (98/2 – эквивалентная масса H_2SO_4).

2.1.2. Количественные характеристики процессов диссоциации

Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты

Количественно процесс диссоциации электролитов характеризуется степенью диссоциации (α). **Степень диссоциации** – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул электролита (N_0):

$$\alpha = \frac{N}{N_0}. \quad (2.6)$$

Степень диссоциации показывает долю молекул вещества, распавшихся на ионы и, таким образом, характеризует силу электролита. Электрическая проводимость растворов электролитов тем выше, чем больше ионов в растворе, т.е. больше степень диссоциации.

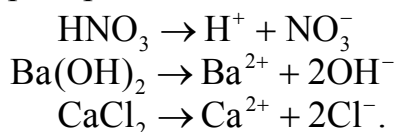
Численное значение α зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньше или равное единице. **По значению α все электролиты условно делят на сильные ($\alpha \rightarrow 1$) и слабые ($\alpha \ll 1$).**

Сильными электролитами являются хорошо растворимые соли; кислоты: галогеноводородные – (кроме HF), H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4 ; основания щелочных и щелочно-земельных металлов – NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Слабыми электролитами – почти все карбоновые кислоты; некоторые минеральные кислоты (H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HCN, HF, HClO, HNO_2 , и др.); многие основания ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и др.); малорастворимые соли (BaSO_4 , CaSO_4 , AgCl); гидроксид аммония (NH_4OH) и вода.

Растворы сильных электролитов

Сильные электролиты диссоциируют на ионы полностью, процесс диссоциации протекает необратимо. Например,



Концентрацию ионов C_{\pm} (катионов и анионов) в растворе сильного электролита можно рассчитать по формуле

$$C_{\pm} = n \alpha C_M, \quad (2.7)$$

где n – число ионов данного вида, на которое распадается одна молекула вещества при диссоциации; α – степень диссоциации; C_M – молярная концентрация раствора, моль/л.

Истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100 % ($\alpha = 1$). Однако из-за высокой концентрации ионов в растворах сильных электролитов проявляются силы межионного взаимодействия, поэтому определяемая опытным путем степень диссоциации не достигает максимального значения (100 %) и называется «кажущейся». Если величина «кажущейся» степени диссоциации неизвестна, то при расчетах степень диссоциации сильного электролита следует принять равной 1.

Равновесие в растворах слабых электролитов

В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо. Уравнение реакции диссоциации можно в общем виде представить как



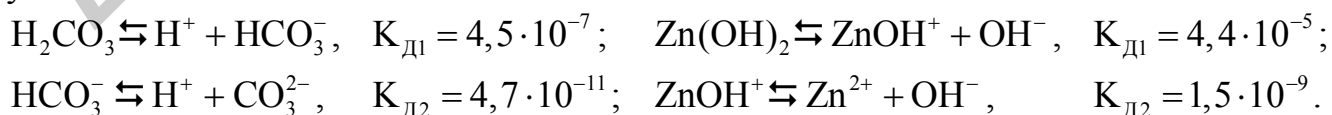
Константа равновесия для процесса диссоциации слабого электролита называется **константой диссоциации (K_D)**. На основании закона действия масс выражение для константы равновесия (K_C) или в данном случае константы диссоциации (K_D) имеет вид

$$K_C = K_D = \frac{C_{A^+}^m \cdot C_{B^-}^n}{C_{A_m B_n}}, \quad (2.9)$$

где C_{A^+} , C_{B^-} – равновесные концентрации ионов в растворе электролита, моль/л; $C_{A_m B_n}$ – концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации (K_D) зависит от природы диссоциирующего вещества, растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы. **Чем больше численное значение K_D , тем в большей степени диссоциирует электролит.** Численные значения K_D при 298 К некоторых слабых электролитов приведены в приложении (табл. П. 1).

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований характерна ступенчатая диссоциация с отрывом одного иона H^+ или OH^- на каждой ступени, при этом значение K_D при переходе от первой к последующим ступеням уменьшается:



В связи со ступенчатой диссоциацией многоосновные кислоты способны образовывать **кислые соли**, многокислотные основания – **основные соли**.

Взаимосвязь между K_D и α устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}, \quad (2.10)$$

где C_M – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

Для слабых электролитов ($\alpha \ll 1$) это выражение упрощается:

$$K_d = \alpha^2 C_M \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K_d / C_M}. \quad (2.11)$$

Закон разбавления Оствальда (уравнения (2.10) и (2.11)) выражает зависимость степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора: при уменьшении концентрации (разбавлении раствора) степень диссоциации увеличивается.

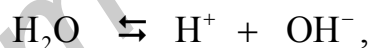
Концентрация ионов (катионов и анионов) в растворе слабого электролита определяется по формуле

$$C_{\pm} = \alpha C_M = \sqrt{K_d C_M}, \quad \text{моль/л.} \quad (2.12)$$

Равновесие в растворах электролитов, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным при определенных условиях. Основным фактором, позволяющим смещать положение равновесия в растворах слабых электролитов, является изменение концентрации ионов. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т.е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) смещает равновесие в сторону недиссоциированных молекул, степень диссоциации при этом уменьшается.

2.1.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода является слабым электролитом, поэтому в любом водном растворе существует равновесие



которое количественно характеризуется константой диссоциации:

$$K_{\text{дH}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,86 \cdot 10^{-16} \quad \text{при } 298 \text{ К.}$$

Численное значение $K_{\text{дH}_2\text{O}}$ определено экспериментально по данным электропроводности воды. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$ практически равна ее молярной концентрации, которая для воды объемом 1 л составляет $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$ моль/л (1000/18) и является постоянной величиной. Произведение двух постоянных K_d и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, называемую константой воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) или ионным произведением воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_d \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (2.13)$$

Величина ионного произведения воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$) остается постоянной при неизменной температуре (298 К) не только в чистой воде, но и в любом водном растворе электролита (кислоты, основания, соли). Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}. \quad (2.14)$$

В чистой воде $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Для практической оценки характера среды в водных растворах используется водородный показатель рН.

Водородный показатель (рН) – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (2.15)$$

Гидроксильный показатель (рОН) – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации гидроксид-ионов в растворе

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}. \quad (2.16)$$

$$\text{Тогда при } 298 \text{ К} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (2.17)$$

Таблица 2.1

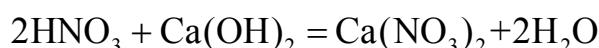
Значение рН и рОН в различных средах при стандартных условиях

Среда	C_{H^+} , моль/л	C_{OH^-} , моль/л	рН	рОН
Кислая	$> 1 \cdot 10^{-7}$ до 1	$< 1 \cdot 10^{-7}$	< 7	> 7
Нейтральная	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	7	7
Щелочная	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$> 1 \cdot 10^{-7}$	> 7	< 7

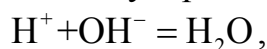
2.1.4. Обменные реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей

В растворах электролитов реагирующими частицами являются ионы. Реакции обмена в растворах электролитов протекают до конца (практически необратимо) в направлении связывания ионов, т.е. образования малорастворимых веществ (осадков, газов) или слабых электролитов. Если слабые электролиты, осадки или газы имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, то процессы протекают обратимо и равновесие смещено в сторону образования наименее растворимых веществ или наиболее слабых электролитов (с меньшим значением константы диссоциации).

Сущность обменных реакций в растворах электролитов наиболее полно выражается при записи сокращенных ионно-молекулярных уравнений, в которых сильные электролиты записываются в ионной форме, а остальные вещества – в молекулярной. Например, уравнение реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием



выражается сокращенным ионно-молекулярным уравнением



из которого следует, что процесс приводит к образованию слабого электролита – воды.

К реакциям обмена относятся также реакции нейтрализации слабого основания сильной кислотой, слабой кислоты сильным основанием и реакции в растворах солей.

Гидролиз солей – обменное взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабого электролита.

Гидролизу подвергаются растворимые соли, в состав которых входят ионы, являющиеся производными слабых электролитов. В большинстве случаев реакции гидролиза приводят к изменению характера среды, т.е. величины рН раствора. Характер среды и образующихся продуктов гидролиза зависит от природы растворенной соли.

Количественными характеристиками гидролиза являются степень и константа гидролиза. **Степень гидролиза (h)** характеризует долю ионов, подвергшихся гидролизу, и зависит от природы соли, температуры, концентрации раствора.

Константа гидролиза (K_{Γ}) – константа равновесия процесса гидролиза, характеризует глубину его протекания. Численное значение K_{Γ} зависит от природы соли, температуры и не зависит от концентрации раствора.

Степень и константа гидролиза связаны соотношением

$$K_{\Gamma} = h^2 C_M \quad \text{или} \quad h = \sqrt{K_{\Gamma} / C_M}. \quad (2.18)$$

В зависимости от природы соли различают следующие случаи гидролиза солей: гидролиз по катиону, по аниону, по катиону и аниону.

При составлении уравнений гидролиза необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием (NaCl , K_2SO_4 , KI), при этом рН раствора равен 7 (среда нейтральная).

2. В гидролизе участвуют только ионы соли, являющиеся производными слабых электролитов.

3. Процесс гидролиза многозарядных катионов или анионов протекает ступенчато, при этом в первую очередь образуется наиболее устойчивая в водном растворе форма (частица).

4. Уравнение реакции гидролиза следует записывать вначале в ионно-молекулярной форме (как процесс взаимодействия гидролизующегося иона с молекулой воды).

5. При составлении ионно-молекулярных уравнений сильные электролиты записываются в виде ионов, слабые – в виде молекул.

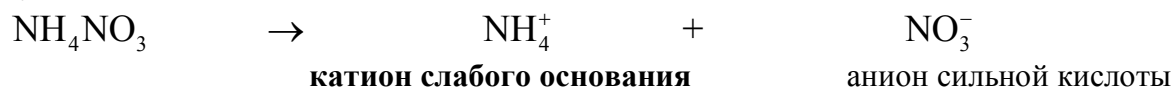
6. Уравнение реакции в молекулярной форме должно соответствовать ионно-молекулярному уравнению.

7. рН раствора в результате гидролиза в большинстве случаев отличен от нейтрального из-за накопления ионов H^+ или OH^- в растворе.

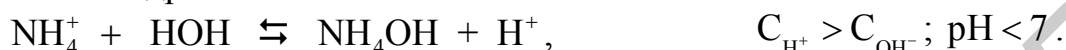
Гидролиз по катиону. Подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (NH_4Br , ZnCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 и др.). Среда раствора кислая ($\text{pH} < 7$).

Составим **уравнение гидролиза соли NH_4NO_3** , используя перечисленные выше правила.

1. Запишем уравнение диссоциации соли и отметим природу электролитов, образующих соль:

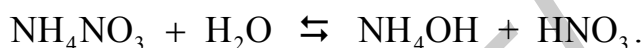


2. Выбрав ион, способный гидролизаться, запишем ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

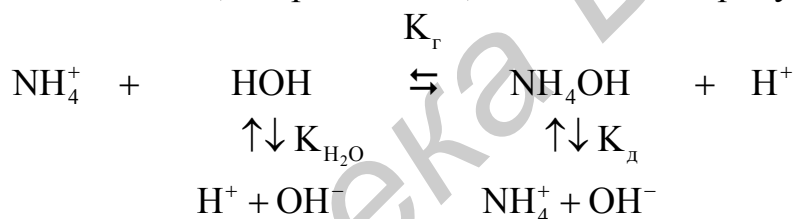


К катиону NH_4^+ из воды присоединяется ион OH^- , образуя слабое основание NH_4OH ; в растворе возрастает концентрация ионов водорода; среда становится кислой.

3. Ионно-молекулярному уравнению соответствует молекулярное уравнение гидролиза:



В водном растворе соли существуют три взаимосвязанных обратимых процесса: диссоциация воды, гидролиз соли, диссоциация продуктов гидролиза:



Константа гидролиза ($K_{\text{Г}}$) связана с константой диссоциации ($K_{\text{д}}$) слабого электролита и ионным произведением воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) соотношением

$$K_{\text{Г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д.осн}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{д.осн}}}. \quad (2.19)$$

Для определения характера среды раствора (pH) в результате гидролиза по катиону используется соотношение

$$C_{\text{H}^+} = h C_{\text{М}}. \quad (2.20)$$

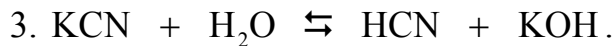
Значения h и $K_{\text{Г}}$ рассчитываются по уравнениям (2.18) и (2.19), величина pH – по уравнению (2.15).

Гидролиз по аниону. Подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (K_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 , K_3PO_4 и др.). Среда раствора щелочная (pH > 7).

Составим **уравнение гидролиза соли KCN**.



К аниону CN^- из воды присоединяется ион H^+ , образуя слабую кислоту HCN ; в растворе возрастает концентрация ионов гидроксида OH^- ; среда становится щелочной.



$$\text{При гидролизе по аниону } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д.кисл}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{д.кисл}}}. \quad (2.21)$$

Для определения величины рН при гидролизе по аниону используется соотношение

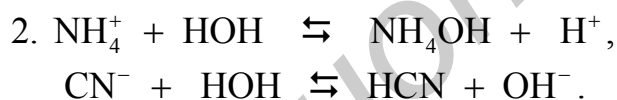
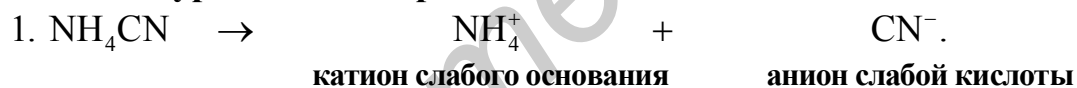
$$C_{\text{OH}^-} = hC_{\text{M}}, \quad (2.22)$$

а также уравнения (2.19) и (2.20). Значение рН рассчитывается исходя из выражений

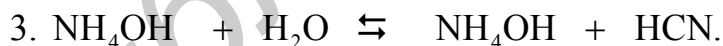
$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} \text{ и } \text{pH} = 14 - \text{pOH}. \quad (2.23)$$

Гидролиз по катиону и аниону. Если соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, то гидролизу подвергается как катион, так и анион. Характер среды определяется сравнением констант диссоциации образующихся слабых электролитов (табл. П. 1). В случаях $K_{\text{д.кисл}} \cong K_{\text{д.осн}}$, $K_{\text{д.кисл}} > K_{\text{д.осн}}$, $K_{\text{д.кисл}} < K_{\text{д.осн}}$ раствор соответственно будет нейтральным, кислым или щелочным.

Составим уравнение гидролиза соли NH_4CN .



Оба процесса усиливают друг друга за счет связывания ионов H^+ и OH^- в молекулы H_2O , поэтому такие соли подвергаются гидролизу наиболее полно.

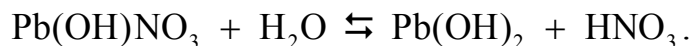
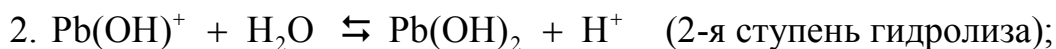
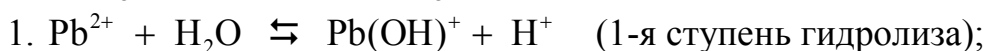


В данном случае реакция раствора будет слабощелочной, поскольку константа диссоциации гидроксида аммония ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$) несколько больше константы диссоциации синильной кислоты ($K_{\text{HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$), т.е. основание более сильный электролит, чем кислота.

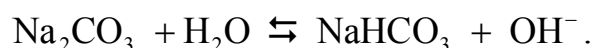
$$\text{При гидролизе по катиону и аниону } K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{д.кисл}} K_{\text{д.осн}}}. \quad (2.24)$$

Гидролиз многозарядных ионов (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} и др.) протекает ступенчато в связи со ступенчатой диссоциацией образующихся слабых электролитов.

Гидролиз многозарядного катиона:



Гидролиз многозарядного аниона:



Каждая ступень гидролиза многозарядных ионов характеризуется своей константой гидролиза. Так, константы гидролиза двухзарядного аниона следующие:

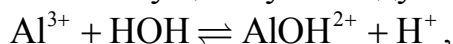
$$K_{\Gamma 1} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}2 \text{ кисл}}}, \quad K_{\Gamma 2} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Д}1 \text{ кисл}}}, \quad K_{\Gamma 1} > K_{\Gamma 2}, \quad (2.25)$$

где $K_{\text{Д}1 \text{ кисл}}$ и $K_{\text{Д}2 \text{ кисл}}$ – константы диссоциации кислоты по 1-й и 2-й ступеням (табл. П. 1).

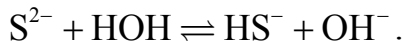
Гидролиз солей, содержащих многозарядные ионы, протекает преимущественно по первой ступени и продуктами гидролиза являются основные соли ($\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$), если гидролизуется многозарядный катион; и кислые соли (NaHCO_3), если гидролизуется многозарядный анион.

Необратимый гидролиз протекает в случае, если в результате реакции образуется осадок или газ. Так, при взаимодействии солей алюминия с растворами сульфидов в осадок выпадает гидроксид алюминия и выделяется H_2S в виде газа.

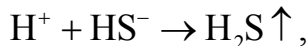
В растворе сульфата алюминия существует следующее равновесие:



в растворе сульфида натрия –



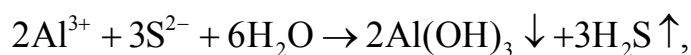
При сливании растворов солей ионы H^+ взаимодействуют с ионами HS^- :



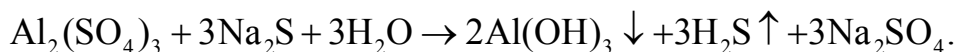
а ионы OH^- – с ионами AlOH^{2+} :



Тогда суммарное ионно-молекулярное уравнение процесса



молекулярное уравнение имеет вид



Глубина протекания гидролиза зависит от следующих факторов:

1) **природа соли** (сила электролитов, образующих соль). Чем слабее электролит, образующий соль (чем меньше его константа диссоциации), тем больше константа гидролиза и тем глубже протекает процесс;

2) **температура**. Гидролиз является эндотермическим процессом, поэтому с повышением температуры константа гидролиза увеличивается;

3) **концентрация гидролизующейся соли**. Из соотношения (2.18) следует, что уменьшение концентрации гидролизующейся соли (разбавление раствора) приводит к возрастанию степени гидролиза;

4) **наличие одноименных ионов**. Равновесие гидролиза подвижно и может быть смещено. Усилению гидролиза способствует выведение из сферы реакции продуктов гидролиза в виде слабых электролитов: в соответствии с принципом Ле Шателье гидролиз по катиону усиливается при добавлении в раствор соли основания; гидролиз по аниону – при добавлении в раствор кислоты. Ослаблению гидролиза способствует введение в сферу реакции одноименных, т.е. образующихся в результате реакции, ионов H^+ или OH^- .

Для приблизительного практического определения pH растворов используются **индикаторы**, т.е. вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от характера среды. Наиболее часто применяются индикаторы – лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый.

Таблица 2.2

Цветовые формы индикаторов в водных растворах

Индикатор	Среда		
	Кислая (pH < 7)	Нейтральная (pH = 7)	Щелочная (pH > 7)
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Метиловый оранжевый	Красный	Оранжевый	Желтый

2.2. Экспериментальная часть

2.2.1. Сильные и слабые электролиты. Зависимость степени диссоциации от природы электролита

Для проведения опыта налейте в стакан 150 мл дистиллированной воды, опустите в него соединенные с электрической лампочкой графитовые электроды таким образом, чтобы они не касались стенок и дна стакана, и присоедините их к источнику постоянного тока. Пропустите в течение 2–3 мин через систему

электрический ток, установив на вольтметре напряжение 35–40 В. Наблюдайте, загорится ли лампочка. Отключите прибор.

После проведения каждого опыта растворы выливайте в емкости, в которых они находились. Электроды и стакан промывайте дистиллированной водой.

Повторите опыт в той же последовательности с 1 М растворами сахара, KOH, NaNO₃ (объемы используемых растворов 150 мл). По яркости свечения электрической лампочки сделайте вывод об электропроводности исследуемых растворов. Какие из использованных веществ являются электролитами?

Указанным выше способом исследуйте электропроводность 1 М растворов CH₃COOH и NH₄OH (объемы используемых растворов 150 мл). К сильным или слабым электролитам относятся гидроксид аммония и уксусная кислота?

Слейте в один стакан по 75 мл указанных растворов и снова опустите электроды. Изменилась ли яркость свечения лампочки? К сильным или слабым электролитам относится полученная при сливании растворов соль ацетат аммония CH₃COONH₄? Напишите уравнение реакции.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. По полученным результатам определите, какие электролиты относятся к сильным и слабым. Какая величина характеризует силу электролитов и от чего она зависит?

2. Запишите уравнения диссоциации исследуемых веществ, а для слабых электролитов также выражения и значения констант диссоциации (K_d).

3. Сделайте общий вывод о зависимости степени диссоциации от природы электролита.

2.2.2. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

Влияние разбавления раствора на степень электролитической диссоциации

Для проведения опыта используйте растворы уксусной кислоты CH₃COOH различных концентраций: концентрированный, 1 М и 0,1 М.

Налейте в стакан 150 мл концентрированной CH₃COOH и накройте стакан крышкой с укрепленными в ней электродами. Подключите электроды, соединенные с электрической лампочкой, к источнику питания и пропускайте в течение 2–3 мин постоянный электрический ток. Наблюдайте, загорелась ли лампочка, отметьте яркость ее свечения. Отключите прибор, промойте электроды и стакан дистиллированной водой. После проведения опыта концентрированную уксусную кислоту вылейте в емкость, в которой она находилась.

Повторите опыт с 1 М и 0,1 М растворами уксусной кислоты. После проведения опыта промойте электроды дистиллированной водой и высушите фильтровальной бумагой.

При оформлении анализа результатов опыта ответьте на вопросы.

1. Чем объясняется усиление свечения лампочки при разбавлении раствора? В какую сторону сместилось равновесие диссоциации уксусной кислоты и почему?
2. Сделайте вывод о зависимости степени диссоциации слабого электролита от разбавления раствора. Запишите, исходя из закона разбавления Оствальда, выражение, связывающее степень диссоциации и концентрацию раствора.

*Влияние введения одноименных ионов
на степень диссоциации слабых электролитов*

1. Налейте в 2 пробирки по 1–2 мл 0,1 н раствора гидроксида аммония NH_4OH , добавьте в них по 1–2 капли раствора фенолфталеина. Запишите наблюдения. В одну из пробирок внесите микрошпателем небольшое количество хлорида аммония NH_4Cl и встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Запишите уравнения диссоциации NH_4OH и NH_4Cl .
2. Объясните изменение окраски фенолфталеина изменением концентрации ионов OH^- в растворе. Как это связано со смещением равновесия диссоциации NH_4OH при добавлении к раствору хлорида аммония?
3. Сделайте вывод о влиянии введения одноименных ионов на степень диссоциации гидроксида аммония. Повлияет ли и как на степень диссоциации гидроксида аммония добавление к раствору сильного основания?

2. В две пробирки налейте по 1–2 мл 0,1 н раствора уксусной кислоты CH_3COOH , добавьте в них по 1–2 капли метилоранжа. Как окрасился индикатор под влиянием ионов водорода? В одну из пробирок внесите микрошпателем небольшое количество ацетата натрия CH_3COONa и встряхните пробирку до полного растворения соли. Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Запишите уравнение диссоциации CH_3COOH и CH_3COONa .
2. Объясните, как смещается равновесие диссоциации уксусной кислоты при добавлении к ней ацетат-ионов (CH_3COO^-) из соли. Как меняются при этом концентрация ионов H^+ в растворе и степень диссоциации уксусной кислоты?
3. Объясните, повлияет ли и как на степень диссоциации уксусной кислоты добавление к ней сильной кислоты.

2.2.3. Гидролиз солей. Образование кислых и основных солей при ступенчатом гидролизе

Реакция среды растворов солей

В три пробирки налейте 4–5 мл дистиллированной воды, добавьте 3–4 капли лакмуса. Одну из пробирок оставьте в качестве контрольной, а в остальные добавьте по одному микрошпателью солей NaCl и CuCl₂, встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Как изменилась окраска индикатора при добавлении каждой соли? Растворы солей оставьте для сравнения цвета растворов в следующем опыте.

При оформлении анализа результатов опыта ответьте на вопросы.

1. Объясните, почему не изменилась окраска раствора лакмуса при растворении соли NaCl.
2. Какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса в растворе CuCl₂. В результате какого процесса появились эти ионы? Дайте определение гидролиза.
3. Почему хлорид меди подвергается ступенчатому гидролизу? Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакций гидролиза. Подтверждается ли вывод о характере среды экспериментом?
4. Сделайте общий вывод, при гидролизе каких солей образуются основные соли.
5. Как избежать гидролиза хлорида меди при приготовлении водного раствора? Ответ поясните на основании принципа смещения равновесия.

Гидролиз карбоната натрия

Налейте в пробирку 4–5 мл дистиллированной воды, добавьте 3–4 капли лакмуса и 1–2 микрошпателя карбоната натрия Na₂CO₃, встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Внимательно наблюдайте, выделяются ли при растворении соли пузырьки газа? В какой цвет окрасился раствор? Сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке предыдущего опыта.

При оформлении анализа результатов опыта ответьте на вопросы.

1. Объясните, какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса. В результате какого процесса появились эти ионы? На что указывает отсутствие выделения диоксида углерода при растворении соли?
2. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакций гидролиза с учетом наблюдений в эксперименте. Поясните, почему карбонат натрия подвергается ступенчатому гидролизу? Подтверждается ли вывод о характере среды экспериментом?
3. Сделайте общий вывод, при гидролизе каких солей образуются кислые соли.
4. Как избежать гидролиза этой соли при приготовлении водного раствора? Ответ поясните на основании принципа смещения равновесия.

2.2.4. Влияние температуры на степень гидролиза солей

Налейте в пробирку 1–2 мл дистиллированной воды и внесите в нее 2–3 микрошпателя CH_3COONa . После растворения соли добавьте 1–2 капли фенолфталеина. В какой цвет окрашивается раствор?

Перелейте половину объема раствора в другую пробирку и нагрейте ее в стакане с горячей водой. Как изменяется окраска раствора при нагревании?

При оформлении анализа результатов опыта ответьте на вопросы.

1. Напишите ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции гидролиза. Подтверждается ли вывод о характере среды экспериментом?

2. Сделайте вывод об изменении концентрации ионов OH^- в растворе при нагревании. В каком направлении сместилось равновесие процесса гидролиза и почему?

3. Укажите причину увеличения степени гидролиза соли с повышением температуры.

2.3. Контрольные вопросы

1. Сколько граммов Na_2SO_4 потребуется для приготовления 500 мл раствора: 1) 0,4 М; 2) 0,4 н; 3) с массовой долей 16 % ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$).

2. На основании расчетов объясните различие в значениях pH 0,01 М растворов: а) HNO_3 и HNO_2 ; б) NaOH и NH_4OH . Напишите уравнения диссоциации указанных электролитов.

3. Запишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения гидролиза солей Na_2SO_3 и ZnCl_2 . Определите pH 0,1 М растворов данных солей, учитывая только первую ступень гидролиза.

Литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Любимова, Н. Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии / Н. Б. Любимова. – М. : Высш. шк., 1990.
3. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.
4. Боднар, И. В. Химия : учеб.-метод. пособие для студ. факультета заоч., веч. и дист. формы обуч. всех спец. БГУИР. В 2 ч. Ч. 1/ И. В. Боднар, А. П. Молочко, Н. П. Соловей. – Минск : БГУИР, 2004.

Лабораторная работа №3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

Цель работы: на конкретных примерах изучить электрохимические процессы, протекающие в гальванических элементах и при электролизе водных растворов электролитов.

3.1. Теоретическая часть

Электрохимия – раздел химии, изучающий процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии.

Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

- 1) процессы превращения химической энергии самопроизвольно идущих окислительно-восстановительных реакций в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов и ионного проводника между ними. Электроды замыкаются металлическим проводником. Ионным проводником (проводником 2-го рода) служат растворы, расплавы электролитов или твердые электролиты.

Электрод – система, состоящая из двух контактирующих фаз: материала с электронной проводимостью и ионного проводника.

Электроды бывают:

1) *инертные (нерастворимые)*, не способные окисляться в ходе реакции, например графитовые или платиновые;

2) *активные (растворимые)*, способные окисляться в ходе реакции. В общем случае это любой металл, кроме благородного. В зависимости от условий эксплуатации некоторые активные металлы могут вести себя как инертные из-за явления пассивации.

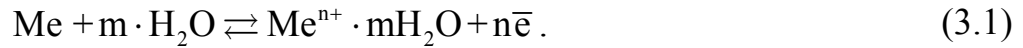
Пассивация – явление образования на поверхности металлов оксидных или солевых пленок. Например, алюминий в атмосферных условиях покрывается оксидной пленкой ($4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$).

Скорость электрохимических процессов зависит от природы электролита, его концентрации, величины рН (для водных растворов электролитов), внешних условий (Т, Р), наличия катализатора, от природы электродов, которая численно характеризуется величиной электродного потенциала.

3.1.1. Электродные потенциалы

Все металлы характеризуются свойством в большей или в меньшей степени растворяться в воде. Под действием полярных молекул (диполей) воды ионы поверхностного слоя металла отрываются и в гидратированном состоянии переходят в жидкость. При этом пластина металла заряжается отрицательно (из-за появления в ней избыточных электронов), а слой электролита у ее поверхности – положительно (гидратированные катионы металла). В результате электростатического притяжения противоположных зарядов на границе металл – рас-

твор возникает **двойной электрический слой** и разность потенциалов в нем. С увеличением концентрации катионов у поверхности металла становится вероятным обратный процесс – восстановление ионов металла. Когда скорости указанных процессов сравняются, в системе устанавливается равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит от активности металла, концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при $P = \text{const}$ равна

$$K_p = K_c = C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (3.2)$$

Для активных металлов (Zn, Fe, Cr и др.) равновесие (3.1) смещено вправо ($K_p > 1$). Например, $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ ($K_p = C_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{19}$). При погружении их в водный раствор собственной соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность металла зарядится отрицательно, а раствор электролита – положительно.

Для малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) равновесная концентрация ионов металла в растворе очень мала и равновесие (3.1) смещается влево ($K_p < 1$). Например, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$ ($K_p = C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-18}$). При погружении их в водный раствор собственной соли для достижения равновесной концентрации ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и она зарядится положительно, а раствор электролита – отрицательно.

Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется **электродным потенциалом** (ϕ , В).

Схематическое изображение электродов отражает участников электродного равновесия. Вертикальная черта в записи обозначает границу раздела фаз, на которой протекает электродный процесс. Например:



Электроды, обратимые относительно своих ионов в растворе электролита, называются **электродами 1-го рода**. К ним относятся металлические и газовые электроды: водородный, кислородный.

Сопоставить свойства электрохимических систем по их потенциалам можно тогда, когда они находятся в одинаковых условиях. Для этого пользуются понятием **стандартного электродного потенциала**.

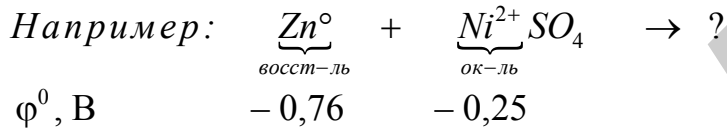
Стандартным электродным потенциалом (ϕ^0 , В) называется потенциал, измеренный при стандартных условиях (давление 101,3 кПа, температура 298 К, концентрация потенциалопределяющих ионов 1 моль/л) относительно электрода сравнения. *Электродом сравнения является водородный электрод ($\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4$) в растворе H_2SO_4 с $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л при давлении $P = 101,3$ кПа.*

Потенциал водородного электрода в стандартных условиях равен нулю.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд металлов – ряд напряжений металлов (табл. П. 2). Величина φ^0 металла указывает на меру *восстановительной способности атомов* металла и меру *окислительной способности ионов* металла: чем меньше значение φ^0 , тем ярче выражены восстановительные свойства (способность окисляться). Чем больше значение φ^0 , тем ярче выражены окислительные свойства (способность восстанавливаться).

Из сказанного следует: система с меньшим значением потенциала всегда является восстановителем по отношению к системе с большим значением потенциала и *условием самопроизвольного протекания* окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство

$$\varphi_{\text{окислителя}} > \varphi_{\text{восстановителя}}. \tag{3.3}$$



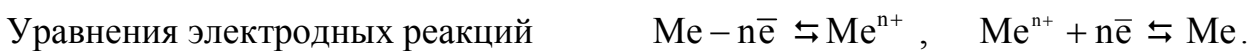
Условие (3.3) выполняется, т.к. $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} > \varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ и реакция протекает следующим образом:



Примечания: 1. Ряд напряжений применим только к водным растворам. 2. Из двух возможных реакций предпочтительней та, для которой неравенство (3.3) выполняется в большей степени.

Потенциал электрода в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать по уравнению Нернста.

Металлические электроды



Уравнение Нернста $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$, ($C_{\text{Me}} = \text{const} = 1$), (3.4)

где $0,059 = 2,3 R T/F = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298/96500$; n – число электронов, участвующих в данной электродной реакции.

Водородный электрод

Схема	$\text{Pt, H}_2 2\text{H}^+$
Уравнение электродной реакции	$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$
Уравнение Нернста	$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}$
	или $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}$ (3.5)
	(т.к. $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$; $n = 2$; $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{рН}$).

Кислородный электрод

Схема	$\text{Pt, O}_2 4\text{OH}^-$
Уравнение электродной реакции	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$
Уравнение Нернста	$\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4}$
	или $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ рН}$, (3.6)
	(т.к. $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^\circ = 0,4 \text{ В}$; $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$; $n = 4$; $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{рОН}$; $\text{рН} + \text{рОН} = 14$).

3.1.2. Гальванические элементы

Гальванический элемент – электрохимическое устройство, в котором самопроизвольно протекает окислительно-восстановительная реакция; при этом процессы окисления и восстановления пространственно разделены и происходят в двойном электрическом слое у электродов, находящихся в замкнутом контуре.

Анод – электрод с меньшим значением потенциала, на нем идут процессы окисления. **Катод** – электрод с большим значением потенциала, на нем идут процессы восстановления.

Зависимость величин электродных потенциалов от природы электродов и концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование **химических** и **концентрационных** гальванических элементов.

Химическим называется гальванический элемент, состоящий из двух электродов различной природы. Примером химического гальванического эле-

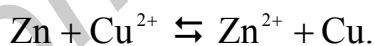
мента служит элемент Даниэля – Якоби. Он состоит из цинкового ($Zn | Zn^{2+}$) и медного ($Cu | Cu^{2+}$) электродов (условия стандартные). Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя и замыкания внутренней цепи растворы электролитов соединяются проводником 2-го рода (электролитический мостик). При соединении электродов металлическим проводником, вследствие разности потенциалов ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В}$) часть электронов с цинковой пластинки перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном электрическом слое у цинка (потенциал его повышается) и у меди (потенциал ее понижается).

Обе системы $Zn | Zn^{2+}$ и $Cu | Cu^{2+}$ стремятся вернуть равновесие за счет окисления цинка $Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ и восстановления ионов меди $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$. Этими процессами сохраняется разность потенциалов, обеспечивающая постоянный переход электронов по внешней цепи от цинка к меди – электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO_4^{2-} перемещаются в растворе от медного электрода к цинковому. Суммарное уравнение токообразующей реакции данного элемента имеет вид $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$.

Процессы, описывающие работу гальванического элемента, представляются в виде схемы



или



$$E^0 = \varphi_k^0 - \varphi_a^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В},$$

где E^0 – стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

Примечание. В условиях, отличных от стандартных, значения потенциалов электродов рассчитываются по уравнению Нернста (3.4).

Главным критерием возможности протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является положительный знак ЭДС, т. е. неравенство

$$E > 0, \quad \text{или} \quad \varphi_k > \varphi_a. \quad (3.7)$$

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу A_M :

$$A_M = nF E^0, \quad (3.8)$$

где nF – количество прошедшего электричества, Кл; n – число электронов – участников в данной электрохимической реакции.

Эта работа совершается за счет самопроизвольно протекающей реакции, при этом изобарно-изотермический потенциал системы уменьшается, т. е. $A_M = -\Delta G^0$ и, следовательно,

$$\Delta G^0 = -nF E^0. \quad (3.9)$$

В то же время в обратимом процессе при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$

$$A_M = -\Delta G^0 = R T \ln K_p = 2,3 R T \lg K_p, \quad (3.10)$$

где K_p – константа равновесия.

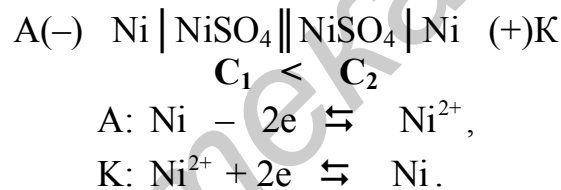
По известному значению ЭДС можно найти константу равновесия, определяющую глубину самопроизвольно протекающей реакции элемента:

$$\lg K_p = \frac{n F E^0}{2,3 R T} = \frac{n E^0}{0,059}, \quad (3.11)$$

где $2,3 R T/F = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298/96500 = 0,059$.

Концентрационный гальванический элемент – элемент, у которого оба электрода одинаковой природы в растворах с различной концентрацией ионов. Работает элемент за счет выравнивания концентрации растворов.

Например: концентрационный элемент составлен из двух металлических электродов



Возникающая при этом ЭДС зависит от соотношения концентраций ионов

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (3.12)$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации ионов у анода и катода ($C_1 < C_2$).

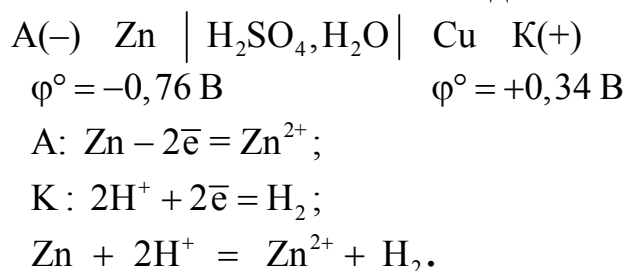
3.1.3. Явление поляризации в гальванических элементах

ЭДС работающего гальванического элемента всегда меньше теоретически рассчитанной. Это обусловлено **поляризацией** электродов – явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений.

В элементе Даниэля – Якоби окисление анода приводит к увеличению концентрации ионов Zn^{2+} в приэлектродном слое. Потенциал анода увеличивается. У медного катода концентрация ионов Cu^{2+} уменьшается, что приводит к снижению потенциала катода. Изменение потенциала электрода по сравнению с равновесным значением, вызванное изменением концентрации потенциалоопределяющих ионов в растворе, называется *концентрационной поляризацией*.

Замкнутая электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите называется химическим гальваническим элементом типа Вольта.

Элемент Вольта состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Схема его записывается в виде



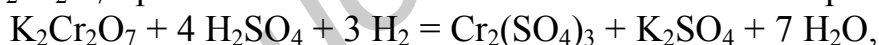
Первоначальное значение ЭДС равно контактной разности стандартных потенциалов цинкового и медного электродов, т.е. 1,1 В.

Потенциал анода увеличивается за счет возрастания в растворе концентрации ионов при окислении анода. Анод поляризуется концентрационно. В то же время поверхность медного катода насыщается водородом, образуется «водородный электрод» и ЭДС элемента падает до минимального значения:

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,76 \text{ В} \quad (\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0).$$

Поляризация, вызванная изменением химической природы электрода, называется химической.

Для уменьшения поляризации используется физическая *деполяризация*: перемешивание раствора, механическое удаление газа; а также химические *деполяризаторы*: вещества, вступающие в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию. Например, химическая поляризация, вызванная выделением водорода, снижается под действием сильных окислителей ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , O_2 и др.). Так, в элементе Вольта при добавлении в катодное пространство $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ протекает окислительно-восстановительная реакция



в ионной форме



в результате водород окисляется и выводится из сферы электродной реакции, что приводит к увеличению ЭДС.

3.1.4. Процессы электролиза

Простейшая электролизная система состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. *Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока – катод, к положительному – анод.*

Количественные характеристики процессов электролиза устанавливаются законами Фарадея.

1-й закон Фарадея – массы (объемы) веществ, претерпевших изменения на электродах, прямо пропорциональны количеству прошедшего электричества:

$$m = kQ = kIt \quad \text{или} \quad V = kIt, \quad (3.13)$$

где k – коэффициент пропорциональности, при этом $k = m$, если $Q = 1$ Кл; m (V) – массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г (л); I – сила тока, А; τ – время прохождения тока, с.

2-й закон Фарадея – *одинаковые количества электричества преобразуют эквивалентные количества веществ:*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{V_2^0} = \frac{\mathcal{E}_1}{V_{\mathcal{E}_2}^0}, \quad (3.14)$$

где $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ и $V_{\mathcal{E}_1}^0, V_{\mathcal{E}_2}^0$ – эквивалентные массы и эквивалентные объемы (н.у.) веществ, претерпевших превращения.

Примечание. Для вычисления эквивалентных объемов газообразных веществ необходимо сравнить их мольную и эквивалентную массы. Во сколько раз эквивалентная масса меньше мольной, во столько раз эквивалентный объем меньше мольного объема (22,4 л). Эквивалентный объем водорода равен 11,2 л, эквивалентный объем кислорода равен 5,6 л.

Из второго закона Фарадея следует, что при $Q = F = 96\,500$ Кл, $m = \mathcal{E}$ или $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F} \quad \text{или} \quad k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (3.15)$$

где k – электрохимический эквивалент вещества, г/Кл или л/Кл.

Отсюда можно записать *уравнение, объединяющее 1-й и 2-й законы Фарадея:*

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I \tau \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I \tau. \quad (3.16)$$

Следует заметить, что количества веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току (B_T), при этом $B_T < 1$.

$$B_T = \frac{m_{\text{пр}}}{m_p} \quad \text{или} \quad B_T = \frac{Q_p}{Q_{\text{пр}}}. \quad (3.17)$$

С учетом выхода по току (B_T) уравнения (3.16) примут вид

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I \tau B_T \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I \tau B_T. \quad (3.18)$$

Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются *поляризация и перенапряжение при прохождении тока*. Накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (химическая поляризация). При этом в электролизере возникает *внутренний гальванический элемент*, ЭДС которого

направлена встречно внешней ЭДС и называется *ЭДС поляризации* ($E_{\text{поляр}}$). Для преодоления поляризации на электроды извне подается избыточное напряжение, называемое *перенапряжением* ($\eta_{\text{к}}$ и $\eta_{\text{а}}$). Численное значение η зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов, состояния их поверхности, плотности тока ($i = I/S$, А/см²) и других факторов. При этом $\eta_{\text{газов}} \gg \eta_{\text{Ме}}$, отсюда ЭДС разложения электролита будет равна

$$E_{\text{разл}} = E_{\text{поляр}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}}. \quad (3.19)$$

Таким образом, характер и скорость процессов электролиза зависят:

- 1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной потенциала. *Чем больше значение ϕ , тем быстрее идет процесс восстановления на катоде; чем меньше ϕ , тем быстрее идет процесс окисления на аноде;*
- 2) от концентрации частиц в электролите;
- 3) от величины перенапряжения, η , В.

Названные факторы позволяют сформулировать **правила электролиза**.

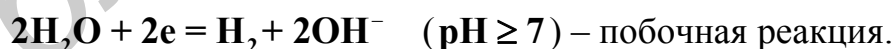
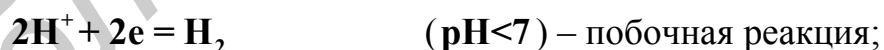
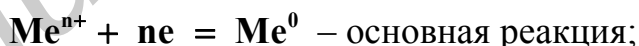
Катодные процессы

На катоде могут восстанавливаться: катионы Me^{n+} , ионы H^+ ($\text{pH} < 7$), молекулы H_2O ($\text{pH} \geq 7$). *Определяя процесс, идущий на катоде, в первую очередь надо установить возможность восстановления катиона металла.* При сопоставимой концентрации частиц ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов условно разбивается на три группы.

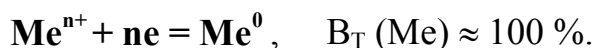
1. Катионы активных металлов от **Li** до **Al** включительно из водных растворов **не восстанавливаются**, $V_{\text{T}}(\text{Me}) = 0$, а восстанавливается водород по уравнениям



2. Катионы металлов средней активности от **Mn** до **H** **восстанавливаются наряду с водородом**, $V_{\text{T}}(\text{Me}) < 100\%$ ($\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{Me}}$).



3. Катионы малоактивных металлов, стоящих в ряду напряжений после **H**, **восстанавливаются без участия водорода** по уравнению



Анодные процессы

На аноде могут окисляться: анионы электролита, молекулы H_2O ($\text{pH} < 7$), ионы OH^- ($\text{pH} > 7$), металл анода.

Характер окислительных процессов определяется прежде всего материалом анода. В случае *инертного (нерастворимого) анода* на нем идут

процессы окисления частиц электролита в следующей последовательности:

1. Сложные кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , и др.) и анион F^- из водных растворов не окисляются. В зависимости от характера среды идут реакции:

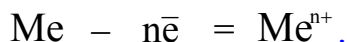


2. Простые анионы (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и др.) окисляются без участия кислорода:



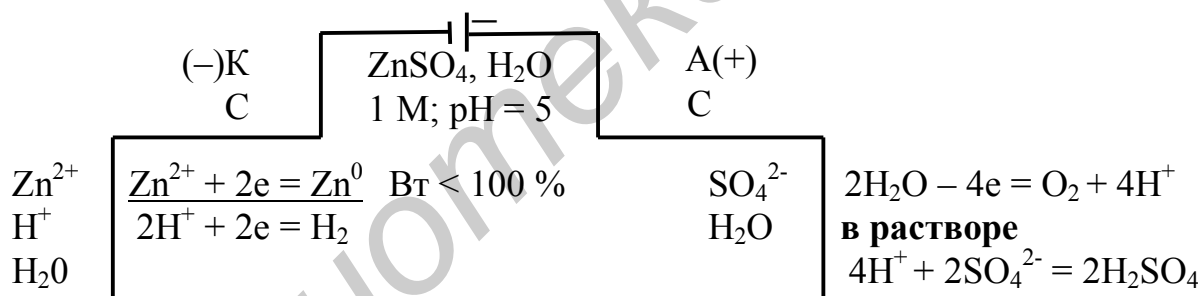
Примечание. Чем меньше потенциал, тем легче происходит окисление, при этом окисление хлора ($\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ($\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$).

При использовании активного (растворимого) анода (из меди, цинка, никеля, серебра и других металлов) окисляется материал самого анода:

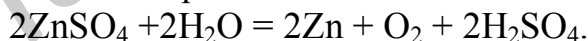


Пример схемы электролиза 1М раствора ZnSO_4 (pH = 5): а) на графитовых электродах; б) на цинковых.

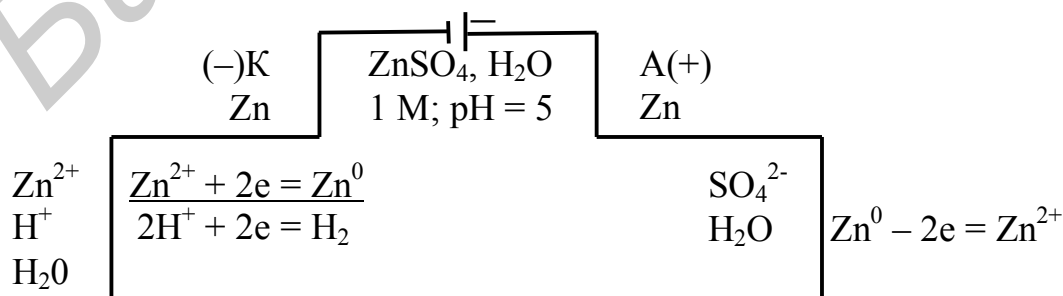
а) Схема электролизной системы и уравнения электродных процессов:



Суммарное уравнение электролиза



б) Схема электролизной системы и уравнения электродных процессов:



3.2. Экспериментальная часть

3.2.1. Установить химическую активность металлов в водных растворах электролитов и их положение в электрохимическом ряду активностей

В опыте исследуется химическая активность **Zn, Cu, Al** в водных растворах CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 . Положение металлов в ряду напряжений позволяет предсказать возможность самопроизвольного протекания реакций замещения. Перед началом эксперимента, пользуясь правилом (3.3), установите, какие из предлагаемых реакций возможны. Запишите уравнения этих реакций в молекулярной и краткой ионной формах в соответствии с приведенным в пособии примером. Проверьте ваше заключение опытом.

Порядок выполнения опыта. Проведите только те взаимодействия, которые определены вами в соответствии с установленным прогнозом возможного протекания реакций. Для этого налейте в пробирки по 2–3 мл 0,5 н растворов солей. Опустите в пробирки с растворами гранулы (кусочки) соответствующих металлов. В пробирку с раствором FeCl_3 добавьте несколько капель красной кровяной соли (железосинеродистый калий) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – индикатора на ионы Fe^{2+} . Обратите внимание на появление синего окрашивания (турнбулевой сини) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ в пробирке с FeCl_3 . Спустя 2–3 мин запишите результаты всех наблюдений. Объясните причину отсутствия явных признаков реакций с алюминием.

Вылейте содержимое пробирок в сосуд для отходов, сполосните пробирки дистиллированной водой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Выпишите из табл. П.2 значения φ^0 для следующих сопряженных пар: Al^{3+}/Al , Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu , Fe^{3+}/Fe и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Почему для объяснения реакций с раствором FeCl_3 необходимо использовать не только электродный потенциал Fe^{3+}/Fe , но и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$?

2. Какой из исследованных металлов самый активный и какой наименее? Расположите исследуемые металлы по убыванию их активности в водных растворах.

3. Соплосуются ли полученные результаты с вашим прогнозом возможного протекания реакций и теоретическими положениями. Сделайте вывод о химической активности металлов в водных растворах электролитов. Укажите влияние пассивирующих (оксидных) слоев на поверхности активных металлов на характер протекания окислительно-восстановительных реакций.

3.2.2. Определение стандартной ЭДС химического гальванического элемента

Порядок выполнения опыта. Соберите медно-цинковый гальванический элемент, для чего налейте в два химических стакана емкостью 100 мл до 2/3 объема 1 М растворы солей: в один – ZnSO_4 , в другой – CuSO_4 . Погрузите в них предварительно очищенные (протравленные) электроды: цинковый – в ZnSO_4 , медный – в CuSO_4 . Проследите, чтобы места спая металлической пластины с

проводником не касались раствора. Соедините электролиты в стаканах электролитическим мостиком (U-образная стеклянная трубка, заполненная раствором KCl). Подсоедините электроды к измерительному прибору и запишите значение ЭДС. По окончании опыта электроды отсоедините, промойте дистиллированной водой и просушите фильтровальной бумагой. *Электролиты вылейте обратно в исходные емкости.*

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Составьте электрохимическую схему исследованного гальванического элемента в молекулярной и ионной формах, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции.

2. Используя данные табл. П.2, рассчитайте значение стандартной ЭДС и сравните с экспериментальным. Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0), максимально полезную работу (A_M) и константу равновесия (K_p).

3. Не проводя эксперимента, рассчитайте значения ЭДС исследуемого элемента при концентрациях растворов:

а) 0,001 М $ZnSO_4$ и 1 М $CuSO_4$; б) 1 М $ZnSO_4$ и 0,001 М $CuSO_4$.

Сравните полученные значения ЭДС с величиной стандартной ЭДС и *сделайте вывод* о влиянии концентраций потенциалопределяющих ионов на величины электродных потенциалов и значения ЭДС.

4. Как изменятся процессы, если Zn- и Cu-электроды (оба) поместить в один и тот же раствор серной кислоты (H_2SO_4)? Как называется такой элемент? Ответ обосновать приведением электрохимической схемы элемента.

5. Объясните, почему с течением времени в таком элементе значение ЭДС уменьшается? Какая поляризация имеет место в элементе Вольта? Какими способами можно уменьшить поляризацию и увеличить численное значение ЭДС?

6. Сделайте обобщающий вывод, от каких факторов зависит численное значение ЭДС химических гальванических элементов.

3.2.3. Электролиз растворов солей на инертных электродах

В опыте исследуют реакции, протекающие на графитовых электродах при прохождении постоянного тока через растворы солей $CuSO_4$, KI, NaCl. Перед началом эксперимента, пользуясь правилами электролиза и приведенным в пособии примером, составьте схемы электролиза указанных растворов солей. Отметьте для каждой схемы, какой внешний признак реакции и на каком электроде будет свидетельствовать о работе электролитической ячейки. Проверьте ваши заключения опытом.

При выполнении работы используются: электролизер (U-образная стеклянная трубка, закрепленная в штативе), графитовые электроды, выпрямитель тока Е-24М или ИЭПП-2 и 0,5 М растворы солей $CuSO_4$, KI, NaCl.

Электролиз сульфата меди

Порядок выполнения опыта. Налейте в электролизер 0,5 М раствор $CuSO_4$ так, чтобы электроды были погружены в электролит на глубину 2–3 см.

Соедините графитовые электроды с источником постоянного тока: катод к минусу (-), анод к плюсу (+) и пропускайте ток напряжением 15–20 В в течение 3–5 мин. Наблюдайте за процессами на электродах. Обратите внимание на выделение пузырьков газа на аноде. Выключите выпрямитель и достаньте электроды из электролизера. Обратите внимание на вид поверхности катода. В анодное пространство электролизера опустите полоску индикаторной бумаги и по цветовой эталонной шкале определите значение **pH** раствора.

Отработанный раствор слейте в сосуд для отходов. Электролизер промойте проточной водой и *тщательно обработайте электроды: катод в 10 %-ном растворе HNO₃, анод в 5 %-ном растворе Na₂S₂O₃*. После обработки промойте электроды проточной водой и просушите салфеткой.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Опишите результаты наблюдений. Почему поверхность катода покрыта медью, как это связано с ее активностью?

2. Какой газ выделялся на аноде? Окисляются ли кислородсодержащие ионы SO₄²⁻ на аноде при данном напряжении? Увеличение концентрации каких ионов в результате реакции у анода обусловило изменение **pH** раствора?

2. Согласуются ли полученные результаты с вашим прогнозом возможного протекания реакций на электродах и теоретическими положениями?

Электролиз хлорида натрия

Используя описанную методику проведения электролиза, повторите опыт с 0,5 М раствором NaCl. Обратите внимание на выделение пузырьков газа на обоих электродах. Выключите выпрямитель и достаньте электроды из электролизера. В катодное пространство добавьте несколько капель фенолфталеина, в анодное – йодокрахмального раствора (KI + крахмал). Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Отработанный раствор слейте в сосуд для отходов. Электролизер промойте проточной водой и *тщательно обработайте электроды: катод в 10 %-ном растворе HCl, анод в 5 %-ном растворе Na₂S₂O₃*, после чего промойте электроды водой и просушите салфеткой.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Опишите результаты наблюдений. Почему на катоде *не выделился* металлический натрий? Какой газ выделился на катоде? Увеличение концентрации каких ионов в результате реакции у катода обусловило изменение окраски фенолфталеина в малиновый цвет? Как изменится при этом значение **pH** электролита?

2. Объясните, почему раствор в анодном пространстве окрасился в синий цвет? Какие ионы окислились на аноде и почему? Запишите уравнение качественной реакции на молекулярный хлор.

3. Согласуются ли полученные результаты с вашим прогнозом возможного протекания реакций на электродах и теоретическими положениями?

Электролиз йодида калия

Используя описанную методику проведения электролиза, повторите опыт с 0,5 М раствором KI. Обратите внимание на выделение пузырьков газа на катоде. Что наблюдается в анодном пространстве? В катодное пространство добавьте несколько капель фенолфталеина, в анодное – раствора крахмала. Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Отработанный раствор слейте в сосуд для отходов. Электролизер промойте проточной водой и обработайте электроды, как указано в предыдущем опыте.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Опишите результаты наблюдений. Почему на катоде *не выделился* металлический калий? Какой газ выделился на катоде? Увеличение концентрации каких ионов в результате реакции у катода обусловило изменение окраски фенолфталеина в малиновый цвет? Как изменится при этом значение **pH** электролита? Почему раствор в анодном пространстве окрасился в синий цвет? Какие ионы окислились на аноде?

2. Согласуются ли полученные результаты с вашим прогнозом возможного протекания реакций на электродах и теоретическими положениями?

3. *Сделайте обобщающий вывод* об особенностях процессов электролиза на инертных электродах, указав для каждого из трех опытов основные факторы, определяющие природу продуктов электролиза.

3.3. Контрольные вопросы

1. На основании указанного состава гальванических элементов Pt, H₂ | 2H⁺ || Cu²⁺ | Cu и Cu | Cu²⁺ || Ag⁺ | Ag определите анод и катод, заряды на электродах. Напишите схемы элементов. Вычислите для каждого элемента E⁰ и A_m ΔG₂₉₈⁰ протекающих в них реакций.

2. Составьте схему гальванического элемента при C_{Ag⁺} = 10⁻¹ моль/л у одного электрода и C_{Ag⁺} = 10⁻⁴ моль/л у другого электрода. Определите анод и катод. Рассчитайте ЭДС элемента и ΔG. Какой из указанных электродов нужно взять для получения наибольшей ЭДС со стандартным водородным электродом? Составьте схему этого элемента, рассчитайте ЭДС.

3. Составьте схему электролиза 1 М раствора MgCl₂ на графитовых электродах. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза. Определите, какая масса вещества выделится на аноде, если на катоде выделилось 22,4 л газа (н.у.). Какое количество электричества прошло через электролит, если В_T = 80 %?

4. Приведите схему электролизной системы для получения металлического никеля на стальной (Fe) подложке. Запишите уравнения электродных реакций и рассчитайте количество электричества, необходимое для получения 1 моля никеля.

Литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.
3. Забелина, И. А. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным работам по курсу «Химия». В 2 ч. Ч. 2. / И. А Забелина, Л. В. Ясюкевич. – Минск : БГУИР, 2000.
4. Боднар, И. В. Методическое пособие к решению задач по курсу «Химия» / И. В. Боднар, А. П. Молочко, Н. П. Соловей. – Минск : БГУИР, 2001.

Библиотека БГУИР

Лабораторная работа №4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Цель работы: на конкретных примерах ознакомиться с основными видами электрохимической коррозии и методами защиты металлов от коррозии.

4.1. Теоретическая часть

Коррозия – самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды. *Критерием самопроизвольности* процессов коррозии является термодинамическая нестабильность металлов и уменьшение свободной энергии Гиббса (ΔG) при переходе их в окисленное состояние.

Скорость коррозии зависит от активности металла, характера коррозионной среды, условий взаимодействия с ней и природы продуктов коррозии.

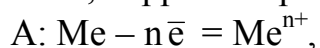
В зависимости от условий протекания коррозия бывает: атмосферная, почвенная, в среде электролита. *По механизму протекания* коррозионных процессов различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока: газовая – в газах или парах без конденсата влаги на поверхности металла (окисление O_2 , Cl_2 и т.д. при высоких температурах); жидкостная – в растворах неэлектролитов (органические жидкости). Основные продукты химической коррозии – оксидные пленки, пассивирующие поверхность металлов.

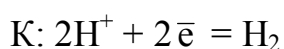
Электрохимическая коррозия – это окисление металлов в среде электролита с возникновением электрического тока.

Причины электрохимической коррозии: контакт металлов, различных по химической природе; наличие примесей в структуре конструкционного материала; неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок; контакт в одном изделии участков, подвергшихся различной термической или механической обработке и др.

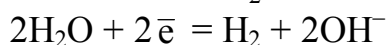
В результате в присутствии электролита возникают короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы, в которых протекает анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя окружающей среды. Анодом является металл с меньшим значением ϕ ; катодные участки – это металл или примесные центры с большим значением ϕ . В результате окисления анода электроны перемещаются к катодным участкам и поляризуют их, т.е. уменьшают их потенциалы. Окислитель среды, связывающий эти электроны, называется деполяризатором. Если окислителем (деполяризатором) являются ионы H^+ , коррозия протекает с **водородной деполяризацией** по схеме



$$\phi_a = \phi_{Me^{n+}/Me}^0$$



при $pH < 7$,

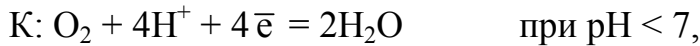


при $pH \geq 7$,

$$\phi_k = -0,059 \text{ pH}.$$

С водородной деполяризацией корродируют металлы высокой химической активности с низкими значениями потенциала.

Если окислителем (деполяризатором) является O_2 , коррозия протекает с **кислородной деполяризацией** по схеме



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением благородных или пассивирующихся.

Условия самопроизвольного протекания коррозии:

электрохимическое – $E > 0$;

термодинамическое – $\Delta G = -nFE < 0$.

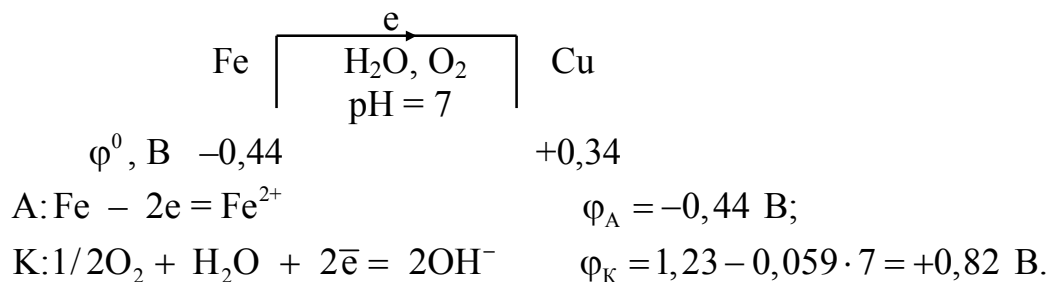
Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины pH электролита, присутствия активаторов коррозии (O_2 , Cl $^-$ и др.), температуры, природы катодных участков и др. Скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена снижением температуры, увеличением pH, очисткой металлов от примесей, катализирующих выделение H_2 (Co, Ni, Pt и др.). При кислородной деполяризации скорость коррозии замедляется при уменьшении концентрации O_2 (деаэрация), снижении его парциального давления, введении в электролит восстановителя.

Активирующее действие ионов Cl $^-$ (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой адсорбируемостью на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы Cl $^-$ на коррозию Al, Cr, Fe, Ni и др. Кроме того, все металлы, за исключением Ag, Pb, образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

И наоборот, вторичные реакции, приводящие к образованию, например, основных гидроксидов Fe(OH) $_2$ или Fe(OH) $_3$, труднорастворимых в нейтральной или щелочной средах, тормозят коррозионные процессы. Гидроксиды же амфотерных металлов (Zn, Cr, Sn, Al и др.) нерастворимы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасны не только кислая, но и щелочная среды.

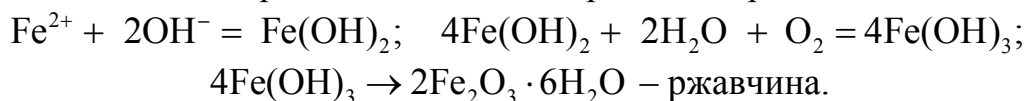
Пример. Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии стальной детали с медными заклепками в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2), pH = 7.

В результате контакта Fe с Cu возникает короткозамкнутый гальванический элемент по схеме



Возникающая при этом ЭДС равна $E = \varphi_K - \varphi_A = 0,82 - (-0,44) = 1,26$ В.

Так как $\Delta G = -nFE < 0$, то коррозия стальных изделий в таких условиях термодинамически возможна. Но скорость коррозии снижается со временем вследствие вторичных реакций образования малорастворимых в нейтральной и щелочной средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



Для борьбы с коррозией разрабатываются разнообразные способы защиты, выбор которых зависит от природы защищаемого металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т.д. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (неметаллические и металлические); в) электрохимическая защита (протекторная и электрозащита); г) изменение свойств коррозионной среды.

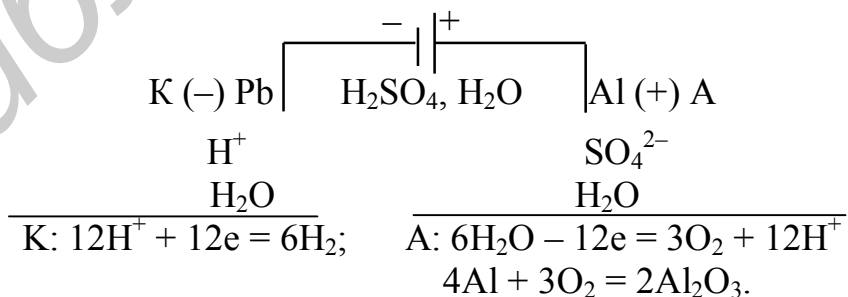
Остановимся подробнее на отдельных из перечисленных методов защиты.

Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как органическими (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.), так и неорганическими (эмали, соединения хрома, фосфора и др.).

Оксидирование, химическое и электрохимическое (анодирование) – образование на поверхности металлов пассивирующих оксидных пленок.

Анодное оксидирование (анодирование) широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как Al, Ti, Ta, Nb. Такие защитные пленки имеют высокую твердость, эластичность, электросопротивление (10^{14} Ом·см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах. При анодировании алюминия электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот. Катодом выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, анодом – изделие из алюминия.

Схему для получения анодированного алюминия можно представить в виде



Металлические покрытия: *анодные* – металл покрытия имеет меньший потенциал, чем защищаемый. В случае нарушения целостности анодного покрытия возникает гальванический элемент, в котором анодом служит покрытие и корродирует, а изделие является катодом и не подвергается коррозии.

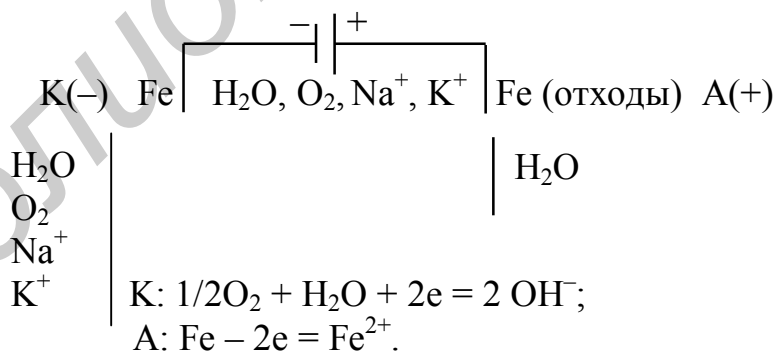
Катодные покрытия – металл покрытия имеет больший потенциал, чем защищаемый. В случае повреждения катодного покрытия защищаемый металл служит анодом в образующемся гальваническом элементе и коррозия его усиливается, а покрытие является катодом и не подвергается коррозии. Более надежным является анодное покрытие.

Электрохимическая защита – протекторная и электрозащита (катодная). *Протекторная защита* – это присоединение (наклепывают, припаивают или соединяют металлическим проводником) к защищаемой конструкции вспомогательного электрода – протектора, имеющего потенциал меньший, чем у защищаемого металла конструкции. Вследствие образования макрогальванического элемента протектор, служащий анодом, разрушается, а на защищаемой конструкции – катоде идут процессы восстановления окислителя среды. Используется для защиты крупногабаритных изделий в условиях хорошо проводящей среды.

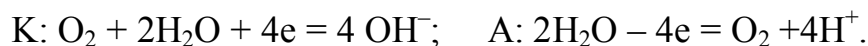
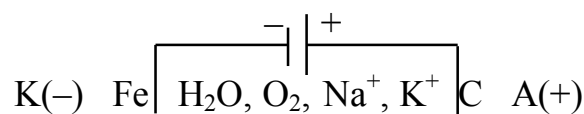
Катодная защита – подсоединение защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника тока, а к положительному полюсу – вспомогательного электрода, любого по активности. В результате создается *электролизная система*, в которой защищаемая конструкция является катодом, на нем идут процессы восстановления окислителя из окружающей среды. На положительном электроде (аноде) идут процессы окисления самого анода (электрод растворимый) или восстановителя среды (электрод инертный).

Например, приведем схему защиты подземного стального оборудования в условиях нейтральной почвы (H_2O , O_2 , Na^+ , K^+ и др.). Составим схему катодной защиты, используя в качестве вспомогательных электродов: а) отходы железа; б) графитовый стержень:

а)



б)



4.2. Экспериментальная часть

4.2.1. Коррозия, возникающая при контакте двух металлов, различных по природе

Порядок выполнения опыта. В стеклянную трубку, согнутую под углом, поместите *гранулу цинка* и добавьте 3–4 мл 0,01 н раствора HCl или H₂SO₄. Что наблюдаете? Какой газ и почему выделяется на цинковой грануле? Запишите уравнение химической окислительно-восстановительной реакции.

Возьмите *полоску меди*, поместите в раствор таким образом, чтобы она не касалась гранулы цинка. Объясните, почему отсутствуют признаки реакции? Коснитесь цинка медной пластинкой. На каком металле выделяются пузырьки газа? Выньте медную полоску из раствора и убедитесь, что интенсивность выделения газа уменьшилась.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Опишите результаты наблюдений. Почему при контакте цинка и меди интенсивность выделения пузырьков газа на меди значительно больше? Какова роль меди, в присутствии которой газ выделяется интенсивнее?

2. Составьте электрохимическую схему короткозамкнутого гальванического элемента (типа Вольта). Запишите уравнения анодно-катодных процессов коррозии и суммарное уравнение электрохимической реакции.

3. С какой деполаризацией корродирует цинк? Возможна ли в таких условиях коррозия меди? Ответ обосновать.

4.2.2. Коррозия, возникающая при образовании микрогальванопар

Порядок выполнения опыта. Поместите в пробирку гранулу цинка, налейте 2–3 мл разбавленного раствора H₂SO₄ и добавьте несколько капель раствора сульфата меди CuSO₄. Наблюдайте за изменением поверхности гранулы цинка и интенсивности окраски раствора сульфата меди.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Опишите результаты наблюдений. Что появилось на поверхности цинка в присутствии CuSO₄ и что вызвало обесцвечивание раствора?

2. Напишите уравнение химической окислительно-восстановительной реакции в молекулярной и ионной формах, сравнив окислительные свойства ионов Cu²⁺ и H⁺. Объясните, почему реакция взаимодействия цинка и CuSO₄ предпочтительней чем цинка и H₂SO₄.

3. Составьте электрохимическую схему микрогальванических элементов, образующихся в результате вытеснения меди из раствора CuSO₄ и выделения ее на цинке, учитывая, что процесс идет в присутствии кислоты H₂SO₄.

4. Запишите уравнения анодно-катодных процессов коррозии и суммарное уравнение электрохимической реакции. Какой металл подвергается коррозии и с какой деполаризацией он корродирует?

4.2.3. Активирующее действие ионов Cl^- на процессы коррозии

Порядок выполнения опыта. Налейте в две пробирки по 2–3 мл раствора CuSO_4 , подкисленного разбавленным раствором H_2SO_4 . В каждую из пробирок поместите по кусочку Al (в виде гранул или проволоки). В одну из пробирок добавьте несколько капель раствора NaCl и наблюдайте за изменением поверхности алюминия и интенсивности окраски раствора сульфата меди. Выделяются ли пузырьки газа во второй пробирке после добавления раствора NaCl ?

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Опишите результаты наблюдений. Почему отсутствуют признаки реакции в растворе без NaCl ?

2. Объясните роль ионов Cl^- в разрушении пассивирующего слоя на Al . Запишите уравнение окислительно-восстановительной реакции Al в растворе CuSO_4 и H_2SO_4 , аналогично опыту 2.2.

3. Составьте схему микрогальванических элементов, образующихся при восстановлении из раствора CuSO_4 меди на грануле алюминия в присутствии H_2SO_4 , и уравнения анодно-катодных процессов коррозии. Какой металл подвергается коррозии? С какой деполяризацией протекает коррозия?

4.2.4. Анодные и катодные защитные покрытия

Порядок выполнения опыта. В два химических стакана емкостью 50 мл налейте по 5–7 мл 3 %-ного раствора NaCl , добавьте в каждый из них по несколько капель раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (индикатора на ионы Fe^{2+}). Опустите в один стакан кусочек оцинкованного железа, а в другой – луженого (покрытого оловом), предварительно сделав на их поверхности глубокие царапины. Наблюдайте за изменениями в местах царапин поверхности металлов.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Опишите результаты наблюдений. Почему не появилась синяя окраска в растворе с оцинкованным железом? Ионы какого металла переходят в раствор в данном случае? Почему?

2. Объясните появление синей окраски в растворе с луженым железом. Запишите схемы образующихся в обоих случаях макрогальванических элементов, уравнения анодно-катодных процессов коррозии

3. Запишите уравнения вторичных реакций и суммарные уравнения коррозии. Какое влияние оказывает природа вторичных продуктов на скорость коррозии?

4. Сделайте вывод о надежности защитных покрытий.

4.2.5. Протекторная защита

На практике в основном используются технические материалы, т.е. металлы химически неоднородные, содержащие примеси. Это является причиной возникновения многочисленных микрогальванопар коррозии. В опыте исследуется коррозионная устойчивость свинца (технический материал) на примере поведения его в разбавленном растворе CH_3COOH и эффективность протекторной защиты.

Порядок выполнения опыта. Для изучения коррозионной устойчивости свинца в химический стакан емкостью 50 мл налейте 5–10 мл разбавленного раствора (0,2–0,4 н) CH_3COOH , добавьте несколько капель раствора KI (индикатора на ионы Pb^{2+}) и опустите гранулу свинца. Через некоторое время наблюдайте желтое окрашивание раствора (PbI_2), обратите внимание на отсутствие выделения пузырьков газа.

Повторите опыт, но в стакан поместите гранулы цинка и свинца так, чтобы они имели хороший контакт. В зависимости от качества контакта желтое окрашивание раствора не появляется или проявляется очень слабо.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Опишите результаты наблюдений. Объясните появление ионов Pb^{2+} в растворе, учитывая возможность коррозии свинца. Составьте схему микрогальванопар коррозии, укажите что (и почему) является анодом и катодом. Запишите уравнения анодно-катодных процессов коррозии и суммарное уравнение электрохимической реакции. С какой деполяризацией (водородной или кислородной) протекает коррозия свинца?

2. Почему в растворе с парой цинк – свинец желтое окрашивание не появляется (проявляется очень слабо)? Какой металл является протектором и почему? Составьте электрохимическую схему образующегося макрогальванического элемента, уравнения анодно-катодных процессов коррозии.

3. В каких случаях можно использовать протекторную защиту?

4.2.6. Катодная защита (электрозащита)

В опыте исследуется коррозионная устойчивость стального образца (технический материал) на примере поведения его в растворе NaCl и эффективность катодной защиты.

Порядок выполнения опыта. В химический стакан емкостью 50 мл налейте 30–35 мл 3 %-ного раствора NaCl и добавьте несколько капель индикатора на ионы Fe^{2+} – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, опустите стальной образец. Спустя 2–3 мин обратите внимание на поверхность пластинки. Почему синее окрашивание появляется лишь на отдельных участках стального образца? О чем это свидетельствует?

Запишите схему микрогальванических элементов, образующихся на стальном образце, учитывая, что участки чистого железа являются анодными

ми, а участки с примесями – катодными. Запишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде. С какой деполяризацией протекает коррозия стального образца?

Для проведения катодной защиты в химический стакан емкостью 200 мл налейте до 2/3 объема 3%-ного раствора NaCl с добавлением $K_3[Fe(CN)_6]$. Закрепите в штативе для электродов угольный и стальной (предварительно зачищенный) электроды и, не опуская в стакан с электролитом, подсоедините угольный электрод к положительному полюсу источника постоянного тока, стальной – к отрицательному. Опустите электроды в раствор, пропустите ток напряжением 10 В в течение 1–2 мин. Что вы наблюдаете на стальном электроде, на угольном? Появилось ли синее окрашивание?

Закончив опыт, слейте растворы в сосуд для отходов, стальные электроды промойте водой и тщательно просушите их фильтровальной бумагой или салфеткой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы.

1. Составьте схемы электрохимических систем, возникающие в обоих случаях, уравнения анодно-катодных процессов.
2. Оцените надежность катодной защиты.
3. В каких случаях на практике используется электрозащита от коррозии?

4.3. Контрольные вопросы

1. Определите электрохимическую и термодинамическую возможность коррозии железа при доступе кислорода в электролите с концентрацией ионов Fe^{2+} , равной 0,01 моль/л, и $pH = 5$.

2. В поверхностном слое цинковой детали находятся вкрапления никеля. Рассмотрите процессы, протекающие в ходе коррозии в нейтральной и кислой ($pH = 2$) средах. В каком случае коррозия происходит с большей скоростью. Составьте соответствующие схемы, напишите уравнения электрохимических реакций. Ответ подтвердите расчетом.

3. Медное изделие покрыто оловом. Какое это покрытие? Составьте схему электрохимической системы, уравнения анодно-катодных процессов при нарушении целостности покрытия в кислой среде ($pH = 0$). Определите, сколько (по массе) проржавеет металла и восстановится H_2 (по объему, н.у.) за 24 ч, если возникнет ток силой 1,2 А.

Литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Н. В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2006.
3. Забелина, И. А. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным работам по курсу «Химия». В 2 ч. Ч. 2. / И. А Забелина, Л. В. Ясюкевич. – Минск : БГУИР, 2000.
4. Боднар, И. В. Методическое пособие к решению задач по курсу «Химия» / И. В. Боднар, А. П. Молочко, Н. П. Соловей. – Минск : БГУИР, 2001.

Библиотека БГУИР

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 298 К

Название кислоты	Формула	Название солей	Сила кислоты, значение K_d	Название основания	Формула	Сила основания, значение K_d
Азотистая	HNO_2	Нитриты	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Аммония гидроксид	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ортоборная	H_3BO_3	Ортобораты	$5,8 \cdot 10^{-10}$	Серебра гидроксид	AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Метаборная	HBO_2	Метабораты	$7,5 \cdot 10^{-10}$	Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 \quad 9,6 \cdot 10^{-4}$
Бромноватистая	HOBr	Гипобромиты	$2,1 \cdot 10^{-9}$			$K_2 \quad 3,0 \cdot 10^{-8}$
Йодноватистая	HOI	Гипойодиты	$2 \cdot 10^{-11}$	Марганца гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$K_2 \quad 4,0 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная	HCOOH	Формиаты	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Цинка гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_1 \quad 4,4 \cdot 10^{-5}$
Селеноводородная	H_2Se	Селениды	$K_1 \quad 1,7 \cdot 10^{-4}$			$K_2 \quad 1,5 \cdot 10^{-9}$
			$K_2 \quad 1,0 \cdot 10^{-11}$	Железа (III) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_2 \quad 1,8 \cdot 10^{-11}$
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты	$K_1 \quad 1,6 \cdot 10^{-2}$			$K_3 \quad 1,4 \cdot 10^{-12}$
			$K_2 \quad 6,3 \cdot 10^{-6}$	Кобальта гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$K_2 \quad 4,0 \cdot 10^{-5}$
Сероводородная	H_2S	Сульфиды	$K_1 \quad 6,0 \cdot 10^{-3}$	Железа (II) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2 \quad 1,3 \cdot 10^{-4}$
			$K_2 \quad 1,0 \cdot 10^{-14}$	Алюминия гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3 \quad 1,4 \cdot 10^{-9}$
Теллуристая	H_2TeO_3	Теллуриты	$K_1 \quad 3,0 \cdot 10^{-3}$	Меди гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2 \quad 3,4 \cdot 10^{-7}$
			$K_2 \quad 2,0 \cdot 10^{-6}$	Никеля гидроксид	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$K_2 \quad 2,5 \cdot 10^{-5}$
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты	$K_1 \quad 4,5 \cdot 10^{-7}$	Кадмия гидроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_2 \quad 5,0 \cdot 10^{-3}$
			$K_2 \quad 4,7 \cdot 10^{-11}$	Хрома гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_3 \quad 1,0 \cdot 10^{-10}$
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты	$1,8 \cdot 10^{-5}$			
Хлорноватистая	HOCl	Гипохлориты	$5,0 \cdot 10^{-8}$			
Фосфорная	H_3PO_4	Ортофосфаты	$K_1 \quad 7,5 \cdot 10^{-3}$			
			$K_2 \quad 6,2 \cdot 10^{-8}$			
			$K_3 \quad 2,2 \cdot 10^{-13}$			
Фтороводородная	HF	Фториды	$6,6 \cdot 10^{-4}$			
Синильная	HCN	Цианиды	$7,9 \cdot 10^{-10}$			
Родановодородная	HCNS	Роданиды	$1,0 \cdot 10^{-4}$			
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Оксалаты	$K_1 \quad 5,4 \cdot 10^{-2}$			
			$K_2 \quad 5,4 \cdot 10^{-2}$			

Таблица П.2
Стандартные электродные потенциалы металлов
в водных растворах при 298 К

Электрод	Электродные реакции	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2,925
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ = Rb	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ = Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ = Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3e ⁻ = Mo	-0,200
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,036
H ⁺ /SH ₂	H ⁺ + e ⁻ = H	0,000
Sb ³⁺ /Sb	Sb ³⁺ + 3e ⁻ = Sb	+0,200
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+0,210
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,337
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0,770
Hg ₂ ²⁺ /Hg	SHg ₂ ²⁺ + 1e ⁻ = Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+0,830
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,854
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ = Au	+1,690

Учебное издание

ХИМИЯ

Лабораторный практикум
для студентов 1-го курса БГУИР

С о с т а в и т е л и :

Забелина Ирина Анатольевна
Молочко Александра Павловна
Соловей Нина Петровна
Ясюкевич Людмила Владимировна

Редактор Е. Н. Батурчик
Компьютерная верстка А. В. Тюхай

Подписано в печать 10.08.2010.
Гарнитура «Таймс».
Уч.-изд. л. 3,0.

Формат 60×84 1/16.
Отпечатано на ризографе.
Тираж 250 экз.

Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 3,6
Заказ 353.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0494371 от 16.03.2009. ЛП №02330/0494175 от 03.04.2009.
220013, Минск, П. Бровки, 6