

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Кафедра химии

И. В. БОДНАРЬ, А. П. МОЛОЧКО, Н. П. СОЛОВЕЙ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

по курсу Х И М И Я
для студентов 1-го курса дневной, вечерней и заочной
форм обучения всех специальностей БГУИР

МИНСК 2001

УДК 54. 541. 1 (075.8)
ББК 24 я 73
Б-12

Боднаръ И.В.

Б 12 Лабораторный практикум по курсу «Химия» для студентов 1-го курса дневной, вечерней и заочной форм обучения всех специальностей БГУИР / И.В.Боднаръ, А.П.Молочко, Н.П.Соловей - Мн: БГУИР, 2001. - 53 с.: ил. 1

ISBN 985-444-301-9.

Лабораторный практикум содержит краткие теоретические сведения, методику эксперимента, справочные данные, литературу, требования к составлению отчета.

УДК 54. 541. 1 (075.8)
ББК 24 я 73

ISBN 985-444-301-9

© И.В. Боднаръ, А.П. Молочко,
Н.П. Соловей, 2001

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам

Отчет оформляется студентами индивидуально с учетом задания. Он должен быть составлен аккуратно, грамотно с последовательным изложением материала. Графики выполняются на миллиметровой бумаге, подписываются, указывается их номер (рис. 1 и т.д.). Таблицы также подписываются и нумеруются (табл. 1 и т.д.). Математические формулы, уравнения реакций записываются в середине строки с интервалом от текстовой части.

Отчет представляется по следующей схеме.

Экспериментальная часть

Цель работы (определяется общая задача, стоящая перед экспериментатором).

1. Наименование первого опыта

1.1. Краткое описание хода опыта (условия его проведения, основные вещества, уравнение реакции и т.д.). Данные опыта (результаты наблюдений, измерений, оформление таблиц).

1.2. Расчет и анализ полученных результатов с использованием теоретических положений, законов по данному вопросу (построение графиков).

1.3. Вывод (краткое обобщение полученных результатов в соответствии с наименованием опыта).

Все последующие опыты описываются по указанной схеме, например, второй опыт – 2, 2.1., 2.2. и т.д.

Лабораторная работа № 1

КИНЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Теоретическая часть

1.1. Скорость физико-химических процессов

Раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания физико-химических процессов, называется *химической кинетикой*. Изучение кинетики превращений дает возможность выяснить реальный механизм протекания процесса, позволяет управлять им, осуществлять математическое моделирование, решать задачи по его оптимизации и автоматизации.

В химической кинетике различают *гомогенные и гетерогенные процессы*. *Гомогенные процессы* протекают во всем объеме, и реагирующие вещества находятся в одной фазе. В этом случае молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. *Гетерогенные процессы* протекают на границе раздела фаз. Они широко применяются в приборостроении: окисление и травление металлов и полупроводников, получение защитных покрытий и т. д.

В основе физико-химических процессов лежит химическое превращение одних веществ в другие, т.е. химическая реакция. Следовательно, такие физико-химические взаимодействия можно характеризовать скоростью.

Скоростью физико-химического процесса называется изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства. Реакционным пространством в гомогенной системе служит объем сосуда, в котором происходит взаимодействие, в гетерогенной – поверхность раздела фаз.

Выражение для средней скорости процесса имеет вид

$$V_{ГОМ} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \phi}; \quad V_{ГЕТЕР} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \phi}, \quad (1.1)$$

где $\Delta n = n_2 - n_1$, $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$;

n_1 и n_2 – количество молей изменяющегося в реакции вещества в моменты времени τ_1 и τ_2 ;

V – объем реакционного пространства, л;

S – площадь межфазной поверхности, м².

Скорость физико-химического процесса всегда величина положительная, поэтому перед дробью ставят знак “±”. Измеряется скорость: моль/л·с, моль/м²·с.

Количество вещества (моль), отнесенное к занимаемому им объему (n/V), есть мольная концентрация (c). Поэтому *скорость гомогенной реакции* можно определить как изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Если в моменты времени τ_1 и τ_2 концентрация реагирующего вещества была соответственно c_1 и c_2 , то отношение

$$V_{\text{гом}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1.2)$$

выражает среднюю скорость гомогенного процесса.

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

Для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$V_{\text{гом}} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (1.3)$$

где $V_{\text{гом}}$ – скорость реакции;

k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции;

C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ, моль/л;

a, b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

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

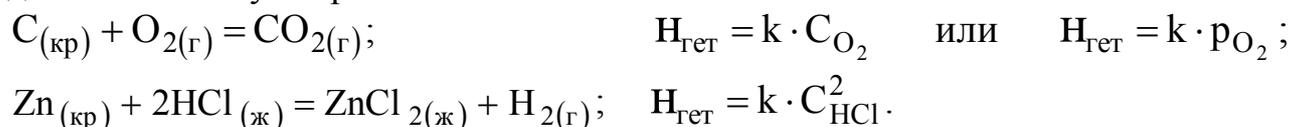
$$k = V \quad \text{при } C_A = C_B = 1 \text{ моль/л.} \quad (1.4)$$

Если реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии, то вместо концентраций в законе действия масс можно использовать их парциальные давления.

$$V_{\text{гом}} = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b \quad (1.5)$$

Константа скорости k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и парциальных давлений, если вещества находятся в газообразной фазе.

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, обычно постоянны и входят в константу скорости:



Так как гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз, то чем больше поверхность взаимодействия, тем больше вероятность столкнове-

ния взаимодействующих частиц, находящихся в разных фазах, и, следовательно, больше скорость гетерогенной реакции.

Закон действия масс справедлив только для наиболее простых реакций, протекающих в газах или разбавленных растворах. Для сложных гомогенных реакций, представляющих совокупность параллельно или последовательно протекающих процессов, закон применим для каждой отдельной стадии, но не для всей реакции в целом. Суммарная скорость сложных реакций определяется самой медленной (лимитирующей) стадией.

В гетерогенных процессах, отличающихся сложностью и многостадийностью (подвод реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, химическая реакция на поверхности, отвод продуктов реакции от поверхности и т. д.), закон действия масс применим лишь тогда, когда лимитирующей стадией является непосредственно химическая реакция.

Зависимость скорости физико-химического процесса от температуры приближенно выражается **правилом Вант-Гоффа**: *при увеличении температуры на каждые 10 °С скорость химической реакции возрастает примерно в 2-4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением:*

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (1.6)$$

где V_{t_1} и V_{t_2} – скорости реакции соответственно при t_2 и начальной t_1 температурах;

γ – **температурный коэффициент скорости** (значения изменяются от 2 до 4), показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции с повышением температуры на 10 °С. 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 значения E_a , тем меньше скорость химической реакции.

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

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \quad (1.7)$$

где k – константа скорости;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль · К;

T – абсолютная температура, К;

e – основание натурального логарифма;

A – предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции):

$$A = Z \cdot P, \quad (1.8)$$

где Z – число соударений;

P – стерический множитель, учитывающий ориентацию частиц в реакционном пространстве. Численное значение P находится в пределах $10^{-9} - 1$.

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

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}. \quad (1.9)$$

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: активаторы уменьшают E_a , ингибиторы (замедлители) увеличивают E_a .

1.2. Равновесие в физико-химических процессах

По принципу обратимости все физико-химические процессы можно разделить на обратимые, идущие одновременно в двух противоположных направлениях, и необратимые, идущие до конца в данном направлении.

Состояние процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется *химическим равновесием* ($v_{пр} = v_{обр}$).

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

$$v_{пр} = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b; \quad v_{обр} = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d; \quad v_{пр} = v_{обр};$$
$$\frac{k_1}{k_2} = K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (1.10)$$

где K_C – константа равновесия;

C_C, C_D, C_A, C_B – равновесные концентрации веществ, моль/л.

Для газообразных систем можно использовать равновесные парциальные давления газов. Тогда

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (1.11)$$

С учетом того, что в газовых системах $P = CRT$,

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (1.12)$$

где $\Delta n = \sum n_{прод} - \sum n_{исх}$ – изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции.

В конденсированных системах (отсутствие газовой фазы) $K_p = K_C$ ($\Delta n = 0$).

В гетерогенных системах в выражения константы равновесия (1.10, 1.11) входят только концентрации жидких и газообразных веществ или парциальные давления (для газов). Например, для равновесной системы



$$K_C = C_{\text{CO}_2} \quad \text{или} \quad K_P = p_{\text{CO}_2}.$$

Физический смысл K_C (K_P): константа равновесия определяет предел (глубину) протекания процесса в выбранном направлении, показывая, какие вещества (исходные или продукты реакции) преобладают в равновесной системе. Если $K > 1$, равновесие смещено вправо, т. е. в равновесной системе преобладают продукты реакции, и наоборот, при $K < 1$ – равновесие смещено влево, преобладают исходные вещества.

Численное значение K_C (K_P) зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от концентраций (парциальных давлений) и присутствия катализатора.

С повышением температуры константа равновесия увеличивается в эндотермических реакциях ($\Delta H > 0$) и уменьшается в экзотермических реакциях ($\Delta H < 0$).

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях: **концентрации, температуре, давлении**. При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменении условий определяется **принципом Ле-Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие*.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции и наоборот.

При повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления, т. е. в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ. Если реакция идет без изменения объема, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

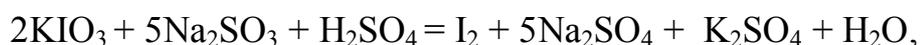
Повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса ($\Delta H > 0$), а понижение - в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$). Так, в экзотермической реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H < 0$ повышение температуры способствует обратному процессу разложения H_2O , идущему с поглощением теплоты, т. е. равновесие сместится в сторону исходных веществ. В эндотермической реакции $2\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}$, $\Delta H > 0$ повышение температуры способствует процессу образования NO , т. е. равновесие сместится в сторону продуктов реакции.

2. Экспериментальная часть

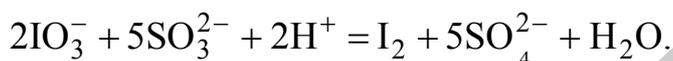
Цель работы: изучить влияние различных факторов на кинетику и равновесие физико-химических процессов.

2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Для наблюдения зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ используем реакцию взаимодействия иодата калия (KIO_3) с сульфитом 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



Выделяющийся в результате реакции I_2 в присутствии крахмала окрашивает раствор в синий цвет.

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%-го раствора крахмала). Реакция проводится при постоянной температуре (комнатной) и концентрации иодата калия (раствор А).

Порядок выполнения опыта. Приготовьте раствор Б пяти различных концентраций: для этого в 5 пронумерованных химических стаканов налейте, используя мерный цилиндр, по 10 мл раствора Б и добавьте в каждый из них дистиллированную воду в количествах, указанных в табл. 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. Затем в том же порядке выполните 2-, 3-, 4- и 5-й варианты опыта. Для каждого варианта рассчитайте относительную скорость процесса $\left(\frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}\right)$ и внесите в табл. 1.

По полученным данным начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, откладывая по оси абсцисс относительную концентрацию раствора сульфита натрия, по оси ординат – относительную скорость реакции. Объясните полученную зависимость, аргументируя положениями и законами, сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Форма записи результатов эксперимента

Номер стакана	Объём, мл		Относительная концентрация раствора Б (нормальность)	Время τ , с	Относительная скорость реакции $V = \frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}$
	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		

2.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Для изучения зависимости скорости реакции от температуры воспользуемся реакцией окисления щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) до диоксида углерода 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.

Порядок выполнения опыта. Возьмите 8 пробирок и поместите в 4 из них по 20 капель 0,1 н раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В остальные 4 пробирки внесите в каждую 20 капель перманганата калия KMnO_4 и 20 - концентрированной серной кислоты H_2SO_4 . Охладите полученные смеси на воздухе 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°C водой. Контроль за температурой 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. Включите секундомер, отметьте время с момента смешения растворов до полного их обесцвечивания ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) и данные внесите в табл. 2. Затем в той же последовательности выполните 2-4-й варианты опыта при температурах 40; 50; 60°C .

Для каждого варианта рассчитайте относительную скорость реакции $\left(\frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}\right)$ и внесите в табл. 2.

Рассчитайте температурный коэффициент в интервалах: 30-40⁰С $\left(\frac{v_{40\text{ }^{\circ}\text{C}}}{v_{30\text{ }^{\circ}\text{C}}}\right)$, 40-50⁰С $\left(\frac{v_{50\text{ }^{\circ}\text{C}}}{v_{40\text{ }^{\circ}\text{C}}}\right)$, 50-60⁰С $\left(\frac{v_{60\text{ }^{\circ}\text{C}}}{v_{50\text{ }^{\circ}\text{C}}}\right)$, вычислите его среднее значение

Γ_{CP} . От каких факторов зависит численное значение γ ?

По полученным данным постройте график зависимости скорости реакции от температуры, отложив по оси абсцисс температуру, по оси ординат относительную скорость. Используя основные теоретические положения и законы, объясните полученную зависимость и сделайте вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

Таблица 2

Форма записи результатов опыта

Номер опыта	Температура t, ⁰ С	Время от начала реакции до конца, τ , с	Относительная скорость реакции $V = \frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}$
1	30		
2	40		
3	50		
4	60		

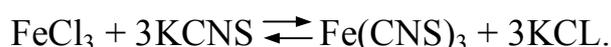
2.3. Зависимость скорости гетерогенной реакции от величины поверхности реагирующих веществ

В две пробирки налейте 1/4 объема 10%-го раствора соляной кислоты. Поместите в пробирки (по возможности одновременно) одинаковые количества (около 0,5 г) мела и мрамора. Наблюдайте за скоростью реакций в обеих пробирках. В какой из пробирок реакция закончится быстрее?

Напишите уравнения реакций взаимодействия мела и мрамора с соляной кислотой и выражения закона действия масс. Объясните различие скоростей реакций и сделайте вывод о влиянии величины поверхности реагирующих веществ на скорость реакции.

2.4. Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия

Смещение химического равновесия можно наблюдать на реакции взаимодействия хлорного железа (FeCl_3) с роданидом калия (KCNS)



Так как реакция обратима, то при смещении равновесия вследствие изменения концентрации реагирующих веществ интенсивность красного окрашивания раствора, обусловленного образованием роданида железа ($\text{Fe}(\text{CNS})_3$), будет изменяться.

Порядок выполнения работы

Налейте в химический стакан 10 мл 0,01 н раствора FeCl_3 и добавьте 10 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) и встряхните пробирку несколько раз, чтобы ускорить растворение соли.

Сравните интенсивность окраски полученных растворов с цветом раствора в четвертой пробирке (контрольной). Результаты наблюдений запишите в табл. 3.

Объясните полученные результаты на основании принципа Ле-Шателье. Запишите выражение константы равновесия (K_C) для данной равновесной системы. Зависит ли численное значение константы равновесия от концентрации реагирующих веществ?

Таблица 3

Форма записи результатов наблюдений

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

2.5. Влияние температуры на состояние равновесия

При взаимодействии йода с крахмалом образуется вещество сложного состава – иодокрахмал, синего цвета. Реакцию можно представить схемой



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. Сделайте вывод о влиянии температуры на состояние химического равновесия. Как изменится численное значение константы равновесия данной реакции при повышении температуры?

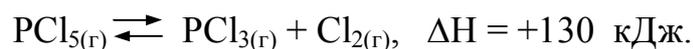
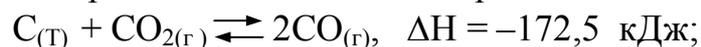
Контрольные вопросы

1. Объясните физический смысл константы скорости. От каких факторов зависит её численное значение?

2. Реакция протекает в замкнутом пространстве по уравнению $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ при температуре 298 К. Исходные концентрации (моль/л) были: $C_{\text{SO}_2} = 0,4$; $C_{\text{O}_2} = 0,3$. Константа скорости равна $0,5 \cdot 10^{-3}$. Вычислите скорость реакции и исходное давление в системе. Как изменится скорость реакции, если а) увеличить давление в 3 раза, б) уменьшить объем в 2 раза?

3. Вычислите энергию активации (E_a) реакции, если известно, что при 15°C она протекает до конца за 60 с, а при 35°C – за 15 с. Чему равен температурный коэффициент такой реакции?

4. Запишите выражение для константы равновесия следующих реакций:



В соответствии с принципом Ле-Шателье объясните, в какую сторону сместится равновесие указанных систем при повышении: а) температуры, б) давления. Как изменится при этом численное значение константы равновесия?

Литература

1. Н. В. Коровин. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000.
2. Фролов В.В. Химия. М.: Высш. шк., 1986.
3. Забелина И.А., Ясюкевич Л.В. Метод. пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным работам по курсу “Химия”. В 2 ч. Ч. 1. Мн.: БГУИР, 1998.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Теоретическая часть

1.1. Общая характеристика растворов электролитов

Электролитами называются вещества, которые в растворе (или в расплаве) полностью или частично состоят из ионов и способны проводить электрический ток. Электропроводность электролитов обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле, поэтому их называют ионными проводниками или проводниками второго рода. К ним относятся расплавы многих солей, оксидов и гидроксидов, гидридов s-металлов, а также водные растворы кислот, гидроксидов и солей. Далее будут рассмотрены только водные растворы электролитов.

Важной характеристикой растворов электролитов является их концентрация – содержание растворенных веществ в определенном объеме раствора или растворителя. Известны различные способы выражения концентраций растворов, но наиболее часто используют следующие:

а) **массовая доля** (ω) – отношение массы растворенного вещества (m' , г) к массе раствора (m , г):

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

где m'' – масса растворителя, г.

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

Например: 15%-й раствор NaCl состоит из 15 г кристаллической соли NaCl и 85 г воды в 100 г раствора;

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

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

где $n = \frac{m'}{M}$ – количество вещества, моль;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V – объем раствора, л.

Например: 2 М раствор H_2SO_4 содержит в 1 л раствора 2 моля H_2SO_4 , 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:

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

где \mathcal{E} – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

$n_{\mathcal{E}}$ – число молей эквивалентов.

Примечание

Эквивалент элемента (Э) – такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или $\frac{1}{2}$ моль атомов кислорода. Масса одного эквивалента, выраженная в граммах, называется **эквивалентной массой**. Эквивалент выражается в молях, эквивалентная масса – в граммах на моль.

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

Эквивалент кислорода равен $\frac{1}{2}$ моля его атомов, а эквивалентная масса равна 8 г/моль.

Эквивалентную массу простого вещества можно вычислить делением мольной массы его атомов (М) на валентность (В):

$$\text{Э} = \frac{M}{V}. \quad (2.4)$$

Например: $\text{Э}_{\text{Ca}} = 40/2 = 20$ г/моль, или $\frac{1}{2}$ моля его атомов.

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

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

где $M_{\text{кислоты}}$, $M_{\text{осн}}$, $M_{\text{соли}}$ – мольные массы соответственно кислоты, основания, соли;

$n_{(\text{H}^+)}$, $n_{(\text{OH}^-)}$ - число ионов водорода (гидроксильных групп), вступивших в реакцию;

V_{Me} – валентность металла;

n_{Me} – число атомов металла в молекуле соли.

Пример: 2 н раствор H_2SO_4 содержит в 1 л раствора 2 Э H_2SO_4 , или $2 \cdot \frac{98}{2} = 98$ г ($\frac{98}{2}$ - эквивалентная масса H_2SO_4).

По количеству растворенного вещества растворы условно делят на разбавленные и концентрированные.

1.2. Электролитическая диссоциация

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются электролитической диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы – катионы и анионы. Необходимым условием электролитической диссоциации является наличие в растворяемом веществе ионных и полярных связей, а также полярность самого растворителя, численно характеризуемая величиной диэлектрической проницаемости (ϵ).

Диэлектрическая проницаемость воды равна 81, что обуславливает ее высокую ионизирующую способность.

В зависимости от структуры растворяемого вещества в безводном состоянии различают два механизма распада электролита на ионы:

а) диссоциация солей, т.е. кристаллов с ионной структурой (NaCl, KCl и т.д.). В этом случае имеет место взаимодействие между ионами, расположенными на поверхности кристаллов, и полярными молекулами воды (ион-дипольное взаимодействие);

б) диссоциация полярных молекул (HCl, HNO₃ и т.д.). Под действием молекул воды происходит расхождение полюсов в полярной молекуле (поляризация), что приводит к распаду ее на ионы (диполь-дипольное взаимодействие).

Следует отметить, что перешедшие в раствор ионы находятся не в свободном состоянии, а остаются связанными с молекулами воды, т.е. находятся в гидратированном состоянии. В уравнениях диссоциации обычно воду опускают и пишут только ионы. Отсюда в общем виде процесс электролитической диссоциации можно выразить уравнением



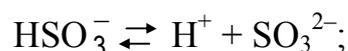
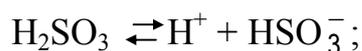
Для количественной оценки процесса электролитической диссоциации введено понятие **степени диссоциации (α)**. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул (N₀) называется степенью диссоциации (α).

$$\alpha = \frac{N}{N_0} \quad (2.7)$$

Численное значение (α) зависит от природы растворенного вещества, температуры, концентрации раствора и принимает значение, меньше или равное единице ($\alpha \leq 1$).

С точки зрения электролитической диссоциации **кислотой** называется вещество, отщепляющее в водном растворе ионы H⁺, а **основанием** – отщепляющее ионы OH⁻. Отрицательный ион, образующийся после отщепления иона H⁺ от молекулы кислоты, называется **кислотным остатком**, а положительный ион, образующийся после отщепления от молекулы основания OH⁻, называется **основным остатком**.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато (с отрывом на каждой ступени по одному иону H⁺ или OH⁻). Например:



Соли – вещества, образуемые соединением основных и кислотных остатков.

1.3. Сильные и слабые электролиты

В зависимости от численного значения α все электролиты условно делят на сильные ($\alpha \rightarrow 1$) и слабые ($\alpha \ll 1$). К **сильным электролитам** относятся хорошо растворимые соли, основания щелочных или щелочноземельных металлов (NaOH, Ba(OH)₂ и др.), большинство минеральных кислот (H₂SO₄, HCl, HNO₃, HBr, HClO₄ и др.). К **слабым электролитам** относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты (H₂CO₃, H₂S, HCN,

HF, HClO, HNO₂, H₂SO₃ и др.), многие основания металлов (Cu(OH)₂, Fe(OH)₂, Ni(OH)₂ и др.), труднорастворимые соли (BaSO₄, CaSO₄, AgCl), гидроксид аммония (NH₄OH) и вода (H₂O).

Согласно теории электролитической диссоциации сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы и процесс диссоциации протекает необратимо, например, $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в растворе в значительной степени проявляются силы межионного взаимодействия, количественной характеристикой которых является **коэффициент активности (f)**. Поэтому **фактическая (активная) концентрация** ионов уменьшается. Аналитически молярная концентрация катионов и анионов (C_{\pm}) связана с активной концентрацией (a_{\pm}) соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm}. \quad (2.8)$$

Приближенно коэффициент активности можно вычислить по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (2.9)$$

где Z – заряд ионов;

I – ионная сила раствора электролита, вычисляемая по формуле

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2. \quad (2.10)$$

Здесь C_i – концентрация ионов, моль/л;

Z_i – заряд ионов.

Примечание. *Определяемая на опыте величина “ α ” для сильных электролитов является лишь “кажущейся”, так как истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100% ($\alpha = 1$). Поэтому если в условии задачи не указана степень диссоциации сильного электролита, ее следует принять равной 1.*

В концентрированных растворах сильных электролитов $f \ll 1$, а в разбавленных $f \rightarrow 1$, для них выражение (2.8) можно записать в виде

$$a_{\pm} \approx C_{\pm}. \quad (2.11)$$

Так как разбавленные растворы имеют большее практическое применение, в дальнейшем вместо понятия “активность” будем использовать понятие “концентрация”.

Концентрацию ионов в **сильном** электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением

$$C_{\pm} = n \cdot \alpha \cdot C_M, \quad (2.12)$$

где n – число ионов данного вида, на которые распадается одна молекула.

В растворах **слабых** электролитов одновременно имеются молекулы и ионы растворенного вещества, процесс диссоциации протекает обратимо и его можно записать в виде



Применив к уравнению закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия (K_C) или, в данном случае, константы диссоциации (K_D):

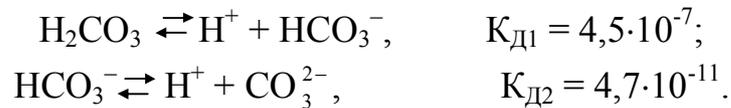
$$K_C = K_D = \frac{C_{A^+}^m \cdot C_{B^-}^n}{C_{A_m B_n}}, \quad (2.14)$$

где C_{A^+}, C_{B^-} - 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.

При ступенчатой диссоциации многоосновных кислот и многокислотных оснований K_D при переходе от первой к последующим ступеням резко уменьшается:



Численные значения K_D при 298 К некоторых слабых электролитов приведены в прил. 1.

Взаимосвязь между K_D и α устанавливается законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}, \alpha \quad (2.15)$$

где C_M – молярная концентрация электролита, моль/л.

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

$$K_D = \alpha^2 \cdot C_M, \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}. \quad (2.16)$$

Из соотношения (2.16) следует, что с уменьшением концентрации раствора (разбавлением) α увеличивается.

Концентрацию катионов и анионов в **слабом** электролите можно рассчитать, пользуясь соотношением (2.12), подставив в него значение α из (2.16):

$$C_{\pm} = \alpha \cdot C_M = \sqrt{K_D \cdot C_M}, \quad \text{моль/л.} \quad (2.17)$$

Для слабых электролитов, диссоциируемых ступенчато, $n = 1$.

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов (т.е. ионов, одинаковых с одним из имеющихся в результате диссоциации электролита) равновесие нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул, в результате степень диссоциации уменьшается. Например, если к раствору уксусной кислоты CH_3COOH добавить ее соль CH_3COOK , то равновесие сместится в сторону увеличения количества недиссоциированных молекул уксусной кислоты CH_3COOH .

1.4. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь слабым электролитом, диссоциирует по уравнению



Согласно уравнению (2.14)

$$K_{D_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Численное значение $K_{\text{Д}_{\text{H}_2\text{O}}}$ при 298 К определено экспериментально по данным электропроводности воды и равно $1,86 \cdot 10^{-16}$. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$ практически равна ее мольной концентрации $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$ моль/л (1000/18) и является постоянной величиной. Произведение двух постоянных $K_{\text{Д}}$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, называемую **константой воды** ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) или ионным произведением воды ($C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$):

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{Д}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}. \quad (2.18)$$

Для воды и водных растворов при данной температуре $K_{\text{H}_2\text{O}}$ является постоянной величиной и при 298 К равна 10^{-14} . Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}. \quad (2.19)$$

В **нейтральных средах** $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л. В **кислых** - $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л, достигая максимального значения 1 моль/л. В **щелочных** - $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ при минимальном значении 10^{-14} моль/л.

На практике характер водной среды растворов оценивают с помощью водородного показателя рН.

Водородный показатель (рН) – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода (C_{H^+} , моль/л) в растворе, т. е.

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (2.20)$$

Гидроксильный показатель (рОН) – отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид-ионов (C_{OH^-} , моль/л) в растворе, т.е.

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}. \quad (2.21)$$

Тогда при 298 К:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7 \text{ - нейтральная среда;} \quad (2.22)$$

$$\text{pH} < 7 \text{ до } 0 \text{ - кислая среда;} \quad (2.23)$$

$$\text{pH} > 7 \text{ до } 14 \text{ - щелочная среда.} \quad (2.24)$$

$$\text{При этом } \text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (2.25)$$

1.5. Окислительно-восстановительные реакции в растворах электролитов

Химические реакции, при протекании которых изменяются степени окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными** (ОВР).

Под **степенью окисления** атома в молекуле понимают его заряд, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому, или заряд иона элемента, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.

Степень окисления не следует смешивать с понятием валентности – свойства атомов присоединять или замещать определенное число атомов другого

элемента. Количественно валентность определяется числом химических связей, образованных атомом.

Степень окисления может быть положительной, отрицательной или равной нулю. Положительную степень окисления имеют атомы, от которых электронная плотность смещена к другим атомам, отрицательную – атомы, к которым смещена электронная плотность. В простых веществах степень окисления элемента равна нулю. Постоянную степень окисления имеют щелочные (+1) и щелочноземельные (+2) металлы. Для водорода в большинстве соединений степень окисления равна +1, за исключением гидридов металлов (LiH , CaH_2), в которых степень окисления водорода равна -1 . Фтор, характеризующийся наибольшим значением ЭО, имеет в соединениях всегда степень окисления -1 . Для кислорода, также имеющего высокое значение ЭО, характерна в большинстве случаев отрицательная степень окисления, равная -2 . В пероксидах (H_2O_2 , Na_2O_2) и фториде кислорода (OF_2) степень окисления кислорода соответственно -1 и $+2$.

Большинство элементов в соединениях могут проявлять различную степень окисления. Принимая во внимание, что молекула в целом электронейтральна, т.е. число положительных зарядов равно числу отрицательных зарядов, можно легко определить степень окисления элементов в них

$$(\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{+6}{\text{S}} \overset{-2}{\text{O}}_4, \overset{+7}{\text{K}} \overset{-2}{\text{Mn}} \overset{-2}{\text{O}}_4).$$

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления.

Процесс отдачи частицей электронов называется *окислением*, а процесс присоединения электронов – *восстановлением*. Вещества, присоединяющие в процессе реакции электроны, называются *окислителями*, а вещества, отдающие электроны, – *восстановителями*.

Следует отметить, что “присоединение” электронов окислителем и “отдача” восстановителем являются условными выражениями в случае образования соединений с ковалентной связью. Эти термины означают лишь смещение общей электронной пары от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному. В случае образования ионных соединений в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в растворах, а также в случае анодного окисления и катодного восстановления при электролизе “отдача” и “присоединение” электронов имеют прямой смысл.

Окисление и восстановление – единый взаимосвязанный процесс. Окисление невозможно без одновременно протекающего восстановления и наоборот.

Окислитель и восстановитель реагируют между собой в отношении их эквивалентов.

Методы составления уравнений окислительно–восстановительных реакций

Для составления уравнений химических реакций необходимо знать химические формулы исходных и образующихся в результате реакции веществ. Продукты реакции устанавливаются либо экспериментально, либо на основании известных свойств элементов. При этом согласно закону сохранения массы вещества число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Общее число электронов, отдаваемых восста-

новителем, также должно быть равно общему числу электронов, принимаемых окислителем.

Существует несколько методов составления уравнений ОВР. Однако наиболее употребительными являются: метод электронного баланса и электронно-ионный метод.

Метод электронного баланса заключается в определении степеней окисления элементов, подвергающихся окислению и восстановлению, составлении электронных уравнений с последующим сведением электронного баланса.

При составлении уравнений ОВР, протекающих в водных растворах, целесообразно использовать **электронно-ионный метод**, который точнее отражает изменения веществ в процессе взаимодействия и учитывает характер среды.

Следует иметь в виду, что в водных растворах связывание избыточного кислорода и присоединение его восстановителем происходит по-разному в кислой, нейтральной и щелочной средах. При этом необходимо пользоваться **следующими правилами:**

если образующиеся соединения содержат больше кислорода, чем исходные, то недостающее количество кислорода пополняется в кислой и нейтральной средах за счет воды с образованием ионов водорода (H^+), а в щелочных средах – за счет ионов (OH^-) с образованием молекул воды;

если же образующиеся соединения содержат меньше кислорода, чем исходные, то освобождающийся кислород в кислой среде реагирует с ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральной и щелочной средах – с молекулами воды с образованием гидроксильных групп (OH^-).

При составлении уравнений ОВР **электронно-ионным методом** необходимо придерживаться следующего порядка:

составить частные уравнения процесса окисления и процесса восстановления. При этом вещества записывают в той форме, в которой они существуют в растворе: сильные электролиты – в виде ионов, слабые – в виде молекул;

осуществить материальный баланс атомов с учетом ионов среды (H^+ – в кислой, OH^- – в щелочной) или молекул H_2O , а затем электронный баланс;

подобрать коэффициенты в уравнениях так, чтобы число электронов, отданных восстановлением, было равно числу электронов, принимаемых окислителем;

сложить частные уравнения с учетом подобранных коэффициентов;

исходя из полученного ионного уравнения составить полное молекулярное уравнение.

Рассмотрим примеры составления уравнений ОВР электронно-ионным методом в зависимости от среды.

Кислая среда



Соли $KMnO_4$, KNO_2 , $MnSO_4$, KNO_3 хорошо растворимы в воде, следовательно, их можно записать в виде ионов. Составим схему реакции, включая лишь те ионы, которые содержат элементы, изменяющие степень окисления в процессе реакции, а также ионы, характеризующие среду:



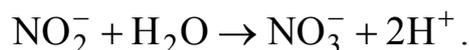
Запишем ионные схемы процессов окисления и восстановления:



В каждом из этих частных уравнений необходимо осуществить материальный и электронный баланс.

Число атомов азота и марганца в правой и левой частях одинаково. Чтобы уравнять число атомов кислорода, необходимо использовать вышеприведенные правила.

В левой части процесса окисления имеем 2 атома кислорода, в правой – 3. Следовательно, в левую часть необходимо добавить 1 молекулу воды, а в правую – 2 иона H^+ . Ионное уравнение процесса окисления примет вид



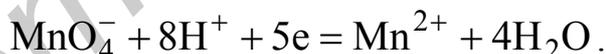
В левой части уравнения суммарный заряд равен -1 , а в правой $+1$. Чтобы сбалансировать заряды, необходимо из левой части вычесть 2 электрона:



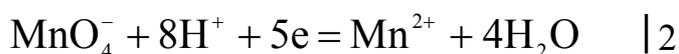
В левой части процесса восстановления имеем 4 атома кислорода, а в правой – кислород отсутствует. Следовательно, к правой части уравнения необходимо добавить 4 молекулы воды, а к левой – 8 ионов H^+ . Ионное уравнение процесса восстановления примет вид



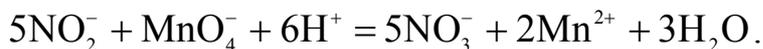
В левой части уравнения суммарный заряд равен $+7$, а в правой $+2$. Для достижения электронного баланса необходимо к левой части добавить 5 электронов:



Так как общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем, умножим первое уравнение на 5, а второе на 2.



Сложим оба уравнения (с учетом коэффициентов) и получим сокращенное ионное уравнение:

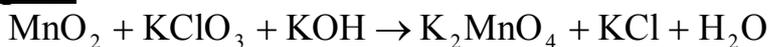


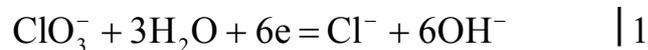
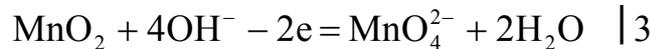
По данному ионному уравнению составим полное молекулярное уравнение:



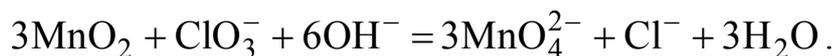
Аналогично составляем уравнения реакций, протекающих в нейтральной и щелочных средах.

Щелочная среда

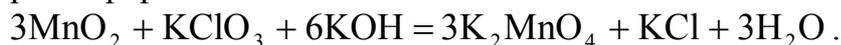




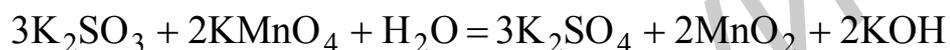
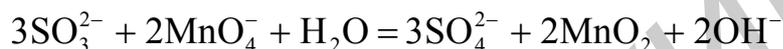
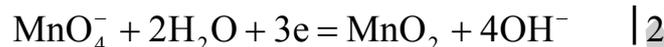
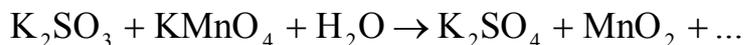
Ионное уравнение имеет вид



В молекулярной форме



Нейтральная среда



2. Экспериментальная часть

Цель работы: изучить влияние различных факторов на степень диссоциации электролитов, а также характер протекания окислительно-восстановительных реакций (ОВР) в водных растворах электролитов.

2.1. Зависимость степени диссоциации от природы электролита

Для выполнения опыта используйте прибор, представленный на рис. 1.

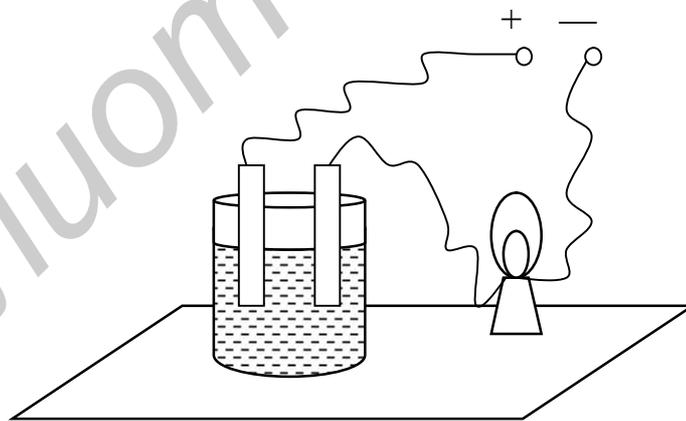


Рис. 1. Прибор для исследования электропроводности растворов

Наполните стакан на 2/3 объема дистиллированной водой, 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.

Повторите опыт в той же последовательности с 1 М растворами: сахара, КОН, CH_3COOH , NaNO_3 , промывая после каждого опыта электроды и стакан дистиллированной водой. После проведения опыта электролиты вылейте в исходные емкости.

По яркости свечения электрической лампочки сделайте заключение о степени диссоциации и электропроводности исследуемых растворов. Какие из приведенных растворов относятся к сильным, а какие к слабым электролитам? Запишите уравнения электролитической диссоциации исследуемых растворов, а для слабых электролитов также выражения для констант диссоциации (K_d).

2.2. Зависимость степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора

Для проведения опыта используйте прибор, представленный на рис. 1. В качестве электролита используйте уксусную кислоту CH_3COOH различной концентрации: концентрированную, 1 и 0,1 М растворы.

Налейте в стакан 50 мл концентрированной CH_3COOH , опустите в нее электроды, соединенные с электрической лампочкой, присоедините их к источнику питания и пропускайте в течение 2-3 мин постоянный электрический ток. Наблюдайте, загорелась ли лампочка, и отметьте яркость ее свечения. Отключите прибор, промойте электроды и стакан дистиллированной водой. После проведения опыта концентрированную уксусную кислоту вылейте в исходную емкость.

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

Объясните, почему загорается лампочка при пропускании тока через исследуемые растворы, в каком случае наблюдается более яркое ее свечение, к какому типу электролитов относится уксусная кислота.

Сделайте вывод о зависимости степени диссоциации слабого электролита от разбавления раствора. Запишите, исходя из закона разбавления Оствальда, выражение, связывающее степень диссоциации и концентрацию раствора.

2.3. 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. Раствор в обеих пробирках окрашивается в малиновый цвет. В одну из пробирок внесите микрошпателем небольшое количество хлорида аммония NH_4Cl и встряхните несколько раз до полного растворения кристаллов. Сравните окраску растворов в обеих пробирках.

Запишите уравнения электролитической диссоциации обоих электролитов (NH_4OH и NH_4Cl). Пользуясь принципом Ле-Шателье, поясните, в какую сторону сместится равновесие во второй пробирке при добавлении соли NH_4Cl и как при этом изменится степень диссоциации раствора NH_4OH .

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. Раствор в обеих пробирках окрасится в красный цвет. Затем в одну из пробирок внесите микрошпате-

лем небольшое количество уксуснокислого натрия CH_3COONa и встряхните пробирку до полного растворения соли. Наблюдайте за изменением окраски раствора во второй пробирке.

Запишите уравнение электролитической диссоциации электролитов CH_3COOH и CH_3COONa . Исходя из принципа Ле-Шателье, поясните смещение равновесия во второй пробирке при добавлении соли CH_3COONa . Как при этом изменится степень диссоциации раствора CH_3COOH ?

2.4. Восстановление ионов меди металлическим железом

Налейте в пробирку 2-4 мл раствора CuSO_4 и опустите в него железную стружку. Через 1-2 мин слейте раствор, достаньте стружку, промойте водой и тщательно ее осмотрите. Что наблюдаете на поверхности стружки?

Составьте частные уравнения процессов окисления и восстановления, сокращенное ионное уравнение, а также в молекулярном виде полное уравнение реакции взаимодействия CuSO_4 с железом, принимая во внимание, что железо в процессе реакции окисляется до Fe^{3+} .

2.5. Окислительные свойства перманганата калия (KMnO_4) и бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Окислительные свойства KMnO_4

Налейте в 3 пробирки по 2-3 мл водного раствора марганцовокислого калия. Добавьте в одну из них 3-4 капли 2 н раствора серной кислоты, в другую – столько же воды, в третью – 2 н раствора щелочи. Затем внесите во все 3 пробирки по микрошпателью кристаллического сульфита натрия (Na_2SO_3).

Исходя из ионных схем протекающих реакций, объясните обесцвечивание раствора в первой пробирке



выпадение бурого осадка во второй



и позеленение раствора в третьей



Чем объясняется различие продуктов при взаимодействии одних и тех же веществ?

Окислительные свойства $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Налейте в пробирку 2-3 мл раствора бихромата калия, добавьте 3-4 капли серной кислоты и микрошпатель кристаллического сульфата железа (FeSO_4). Объясните переход оранжевой окраски раствора в зеленую:



Для всех реакций, используя электронно-ионный метод, составьте частные уравнения процессов окисления и восстановления, указав при этом окислитель и восстановитель, напишите полные молекулярные уравнения.

Контрольные вопросы

1. Вычислите: а) массовую долю (в %); б) молярную (C_M); в) эквивалентную (C_H) концентрации раствора H_2SO_4 , полученного растворением 15 г H_2SO_4 в 85 мл воды. Плотность полученного раствора $1,105 \text{ г/см}^3$.

2. Одинакова ли концентрация ионов H^+ в 0,01 н растворе синильной кислоты HCN ($K_d = 7,2 \cdot 10^{-10}$) и в 0,01 н растворе HCl ? Ответ подтвердить расчетами.

3. Вычислите C_M и рН раствора гидроксида калия KOH , считая его диссоциацию полной, если известно, что в 1 л раствора содержится 0,28 г KOH .

4. Используя электронно-ионный метод, составьте полное молекулярное уравнение реакции взаимодействия диоксида марганца MnO_2 с перхлоратом калия $KClO_3$ в щелочной среде, указав процессы окисления и восстановления, если реакция представлена схемой



Литература

1. Чувиляев Р.Г. и др. Курс лекций по общей химии. Л., 1989.
2. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000.
3. Ахметов НС. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1976.
4. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу “Физическая химия”. Мн.: БГУИР, 1995.
5. Забелина И.А., Ясюкевич Л.В. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным работам по курсу “Химия”. В 2 ч. Ч. 1. Мн.: БГУИР, 1998.

Электрохимические процессы и явления

1. Теоретическая часть

Электрохимия имеет важное практическое значение для многих областей науки и техники. Исключительно велика роль электрохимических процессов и явлений в технологии изготовления и эксплуатации радиоэлектронных приборов и систем (электросинтез, электрохимическое травление, оксидирование, получение тонких пленок декоративного и специального назначения, антикоррозионные покрытия, создание контактов и др.).

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую или электрической в химическую называются **электрохимическими процессами**.

Электрохимические системы, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются **гальваническими элементами**; системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются **электролизными**.

В основе электрохимических процессов лежат **гетерогенные окислительно-восстановительные реакции**, протекающие на границе раздела фаз: **электрод - раствор (расплав) электролита**.

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

1.1. Электродные потенциалы

Электроды делятся на **инертные**, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, например, графитовые или платиновые, и **активные**, выполненные из любого металла, кроме благородного, способные сами окисляться. Наряду с металлическими к активным электродам относятся и **газовые**, в частности **водородный** и **кислородный**.

Рассмотрим систему: **активный металлический электрод - водный раствор**. Под действием полярных молекул воды ионы металла поверхностного слоя в гидратированном состоянии переходят в раствор. В результате на поверхности металла остается нескомпенсированный отрицательный заряд, в растворе создается избыточный положительный заряд с максимальной плотностью в слое, прилегающем к электроду. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается как отрицательный заряд электрода, так и положительный заряд раствора, при этом ввиду обратимости процесса ионы металла из раствора все чаще притягиваются на металлический электрод. Наконец скорости прямого и обратного процессов сравниваются, т.е. установится химическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от кон-

концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при $P = \text{Const}$ равна

$$K_P = K_C = C_{\text{Me}n+}. \quad (3.2)$$

В случае **активных металлов** (Zn, Fe, Cr и др.) **равновесие (3.1) смещено вправо** ($K_P \gg 1$). При погружении электрода из указанных металлов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность электрода зарядится отрицательно, а раствор электролита - положительно.

В случае **малоактивных металлов** (Cu, Ag, Hg и др.) **равновесие (3.1) смещается влево** ($K_P \ll 1$). Если электрод из таких металлов погрузить в водный раствор его соли, то ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и поверхность электрода зарядится положительно, а раствор электролита - отрицательно.

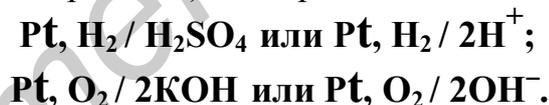
Таким образом, на границе электрод - раствор электролита возникает двойной электрический слой, т.е. разность потенциалов между электродом и раствором электролита.

Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется **равновесным электродным потенциалом** (Φ^P , В). Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных положителен

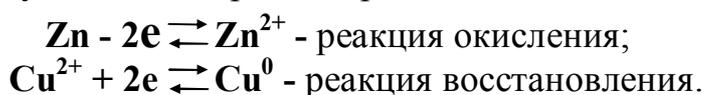
Схематически электроды записываются в молекулярной или ионной формах, например:



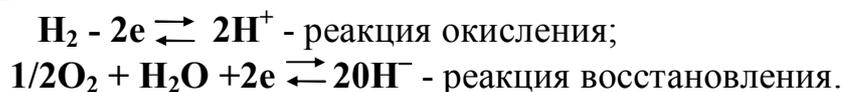
Газовые (водородный и кислородный) электроды записываются в виде



Вертикальная черта характеризует поверхность раздела между двумя фазами и показывает обратимость между восстановленными (Zn, Cu, H_2 , OH^-) и окисленными (Zn^{2+} , Cu^{2+} , 2H^+ , O_2) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:



Для газовых электродов:



Электроды, обратимые относительно собственных ионов в растворе электролита, называются **электродами 1-го рода**.

Численные значения равновесных электродных потенциалов (Φ^P) рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\Phi_{\text{эл-да}}^P = \Phi_{\text{эл-да}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{\text{OK}}^a}{C_{\text{ВОС}}^b}, \quad (3.3)$$

где $\Phi_{\text{эл-да}}^0$ - стандартный электродный потенциал, В;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

T - температура, К;

F - постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;

n - число электронов-участников в данной электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона металла);

C_{OK}^a и $C_{\text{ВОС}}^b$ - концентрации окисленных и восстановленных форм электродов в степени стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнениях соответствующих электродных реакций.

Переходя от натурального логарифма к десятичному (коэффициент перевода 2,3) и подставляя численные значения постоянных R и F , при $T=298$ К получим

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^P = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (3.4)$$

$$C_{\text{Me}} = \text{const} = 1;$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}; \quad (3.5)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^2}. \quad (3.6)$$

Принимая P_{H_2} и P_{O_2} равные 1 атм (101 кПа), получим

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg C_{\text{H}^+}; \quad (3.7)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 - 0,059 \lg C_{\text{OH}^-}. \quad (3.8)$$

Из уравнений (3.4), (3.7) и (3.8) следует, что при $C_{\text{Me}^{n+}}$, C_{H^+} , C_{OH^-} , равных 1 моль/л, $\varphi^P = \varphi^0$. Отсюда **стандартный потенциал электрода (φ^0)** - это потенциал, возникающий на электроде при стандартных условиях ($T=298$ К; $P=1$ атм; $C_{\text{ионов}}=1$ моль/л). Для водородного электрода он принят за нуль, т.е. $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$. Для всех остальных электродов φ^0 , в определены относительно, стандартного водородного электрода и сведены в **электрохимические ряды активностей** (для металлических электродов - **ряд напряжений металлов**) (см. прил. 2).

С учетом вышесказанного, используя табличное значение $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = 0,4$ В и принимая во внимание, что $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$, $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$ и $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, получим

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = -0,059 \text{ pH}; \quad (3.9)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (3.10)$$

Значения φ^0 или φ^P указывают на меру восстановительной способности атомов металлов и H_2 и окислительной способности их ионов и O_2 . **Чем меньше значение φ** , тем ярче выражены **восстановительные свойства** (способность окисляться). **Чем больше значение φ** , тем ярче выражены **окислитель-**

ные свойства (способность восстанавливаться). **Условием протекания окислительно-восстановительных реакций** в водных растворах электролитов является **неравенство**

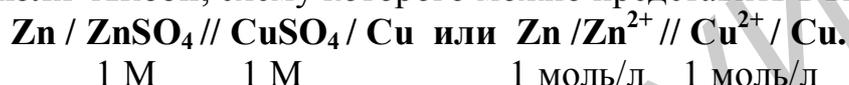
$$\Phi_{\text{ок}} > \Phi_{\text{вос}}. \quad (3.11)$$

1.2. Гальванические элементы

Замкнутая электрохимическая система, состоящая из двух электродов, различных по химической природе, называется **химическим гальваническим элементом**.

Электрод с меньшим значением Φ^0 или Φ^P называется **анодом**, на нем идут **процессы окисления**. Электрод с большим значением Φ^0 или Φ^P называется **катодом**, на нем идут **процессы восстановления**.

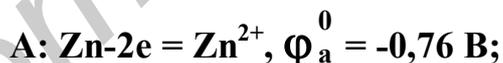
Классическим примером химического гальванического элемента служит элемент **Даниэля–Якоби**, схему которого можно представить в виде



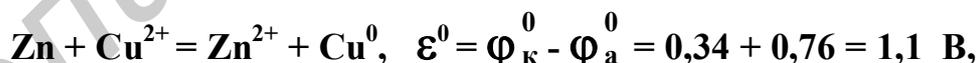
Двойная черта в схеме показывает, что два электролита пространственно разделены. Они соединяются посредством проводника второго рода (электролитического мостика). Во внешней цепи электроды соединены металлическим проводником первого рода.

Так как $C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$, то $\Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^P = \Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$; $\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^P = \Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ (см. прил. 2).

При соединении электродов равновесие нарушается вследствие перехода электронов по внешней цепи от цинкового электрода (анода) к медному (катоде), а анионов SO_4^{2-} по внутренней цепи в обратном направлении. Возникает **самопроизвольный анодно-катодный процесс** по схеме



Суммируя электродные реакции, получим



где ε^0 - стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

При условиях, отличных от стандартных, значения Φ^P рассчитываются по уравнению Нернста (3.4).

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу A'_M , равную

$$A'_M = nF \varepsilon^0, \quad (3.12)$$

где nF - количество прошедшего электричества, Кл;

n - число электронов-участников в данной электрохимической реакции.

С другой стороны, при обратимом процессе ($T=\text{const}$; $P=\text{const}$) совершаемая системой работа равна убыли свободной энергии Гиббса, ΔG° :

$$A_M = -\Delta G^\circ = RT \ln K_P, \quad (3.13)$$

где $K_P = K_C$ - константа равновесия, равная в данном случае отношению $C_{Zn^{2+}}/C_{Cu^{2+}}$.

Сопоставляя уравнения 3.12 и 3.13, имеем

$$\Delta G^\circ = -nF \varepsilon^0; \quad (3.14)$$

$$nF \varepsilon^0 = RT \ln K_P = 2,3 RT \lg K_P; \quad (3.15)$$

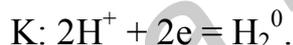
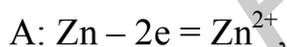
$$\lg K_P = \frac{nF \varepsilon^0}{2,3RT} = \frac{n \varepsilon^0}{0,059}, \quad (3.16)$$

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

Короткозамкнутая 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



Так как $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0$ (см. прил. 2), анодом будет цинковый электрод, катодом – медный электрод. Уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



Суммируя электродные реакции, получим



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

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

С течением времени ЭДС элемента падает, что вызвано изменением величин электродных потенциалов катода и анода. Явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении тока называется **поляризацией электродов**. В зависимости от природы возникновения поляризация делится на **химическую и концентрационную**. Химическая поляризация обусловлена **изменением химической природы электродов** при выделении на них продуктов электрохимической реакции. Например, в элементе Вольта **потенциал катода** (медного электрода) **уменьшается** за счет выделения на нем молекулярного водорода (H_2) и изменения химической природы электрода. При этом потенциал катода в пределе становится равным потенциалу водородного электрода, т.е.

$$\varphi_K = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = -0,059 \text{ рН}$$

Концентрационная поляризация обусловлена изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях при прохождении тока. При этом **потенциал анода увеличивается** за счет возрастания концентрации положительных ионов при окислении анода (например, ионов Zn^{2+} в

элементе Вольта). Таким образом, в указанном элементе **анод поляризуется концентрационно**, а **катод - химически**.

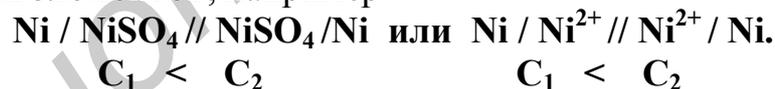
В химических элементах типа Даниэля–Якоби имеет место концентрационная **поляризация**. При этом потенциал анода растет за счет увеличения концентрации положительных ионов при окислении анода, а потенциал катода уменьшается за счет снижения концентрации положительных ионов при их восстановлении на катоде.

Поляризация электродов при работе гальванических элементов тормозит электрохимические процессы и, как следствие, обуславливает уменьшение ЭДС элементов.

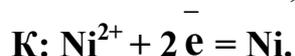
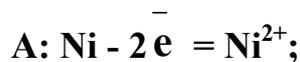
Явление уменьшения поляризации называется **деполяризацией**. **Механическое удаление пузырьков газа** с поверхности электрода или **перемешивание электролита**, снижающее концентрацию потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях, – это **физическая деполяризация**, а введение **химических соединений – сильных окислителей** ($K_2Cr_2O_7$, MnO_2 , O_2 и др.) и **веществ, связывающих избыточные ионы** в труднорастворимые или малодиссоциируемые соединения или комплексы, – **химическая деполяризация**. Например, для уменьшения химической поляризации катода в элементе Вольта в катодное пространство добавляется несколько капель бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к окислению восстановленного на катоде водорода H_2 :



Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование **концентрационных гальванических элементов**, например



Электрод в растворе электролита с **меньшей концентрацией** - **анод** (меньшее значение Φ^P), с **большой** - **катод** (большее значение Φ^P). Анодно-катодный процесс протекает по схеме



Возникающая при этом ЭДС зависит от соотношения концентраций и определяется по уравнению

$$\varepsilon = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

где $C_2 > C_1$.

Таким образом, **главным критерием возможности** протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является **положительный знак ЭДС**, т.е. неравенство

$$\varepsilon > 0 \quad \text{или} \quad \Phi_K > \Phi_A. \quad (3.17)$$

1.3. 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, называется **катодом**, к положительному - **анодом**.

Зависимость между количеством электричества (Q), прошедшего через электролизер, и массой (объемом) веществ, претерпевших превращение на электродах и в электролите, выражается **двумя законами Фарадея**, которые можно записать уравнениями, приведенными ниже.

1-й закон Фарадея:

$$m = kQ = kI\tau \quad \text{или} \quad V = kI\tau, \quad (3.18)$$

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 ($Q = \text{const}$):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0}, \quad (3.19)$$

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, претерпевающих превращения.

Из второго закона Фарадея следует, что при $Q = F = 96500$ Кл $m = \mathcal{E}$ или $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F} \quad \text{или} \quad k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (3.20)$$

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

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

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I\tau \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I\tau. \quad (3.21)$$

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

$$B_T = \frac{m_{\text{пр}}}{m_p} \quad \text{или} \quad B_T = \frac{Q_p}{Q_{\text{пр}}}. \quad (3.22)$$

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 ($\epsilon_{\text{ПОЛЯР}}$). Для преодоления поляризации извне на электроды подается **избыточное напряжение**, называемое **перенапряжением** ($\eta_{\text{к}}$ и $\eta_{\text{а}}$). Численное значение η зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов и состояния их поверхности, плотности тока ($i = I/S$, А/см²) и других факторов. При этом $\eta_{\text{газов}} \gg \eta_{\text{ме}}$, а $\eta_{\text{O}_2} > \eta_{\text{Cl}_2}$. Отсюда ЭДС разложения электролита будет равна

$$\epsilon_{\text{РАЗЛ}} = \epsilon_{\text{ПОЛЯР}} + \eta_{\text{к}} + \eta_{\text{а}}. \quad (3.23)$$

Таким образом, характер и скорость процессов электролиза (**восстановления на катоде и окисления на аноде**) зависят:

1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной φ^0 или φ^p . 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.

Катодные процессы

С учетом названных факторов при сопоставимой концентрации частиц ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов условно разбивается на три группы:

1) ионы металлов повышенной химической активности от Li до Al включительно из водных растворов не восстанавливаются, а восстанавливается H_2 по уравнениям



2) ионы металлов средней активности от Mn до H восстанавливаются наряду с водородом, так как $\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{ме}}$. Электродные реакции имеют вид



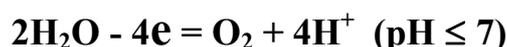
3) ионы металлов малоактивных, стоящих в ряду напряжений после H, восстанавливаются без участия водорода по уравнению

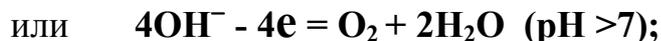


Анодные процессы

Характер и вид анодных процессов зависят также от природы анода. В случае инертного (нерастворимого) анода на нем идут процессы окисления частиц электролита в такой последовательности:

1) сложные кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- и др.) и элементарный F^- из водных растворов не окисляются, а окисляется кислород по уравнениям





2) элементарные анионы (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и др.) окисляются без участия кислорода тем быстрее, чем меньше значение Φ^0 (Φ^P). При этом следует учесть, что окисление хлора ($\Phi^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$ В) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ($\Phi^P_{\text{O}_2/2\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$). Анодные реакции имеют вид, например,



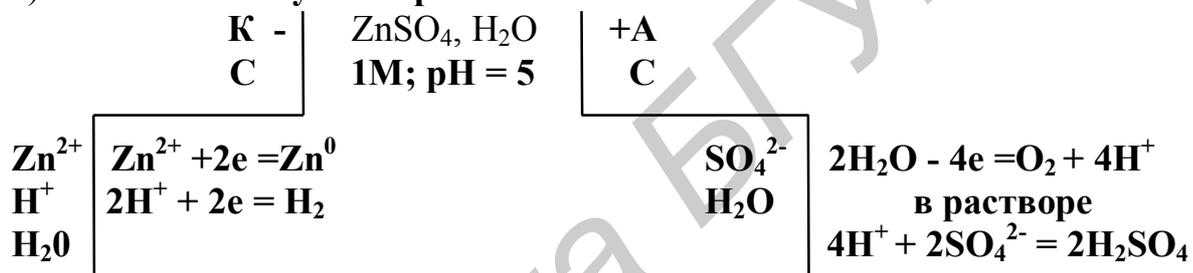
В случае активного (растворимого) анода окисляется сам анод по уравнению



В случае электролиза расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность разряда ионов зависит от их активности и концентрации.

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

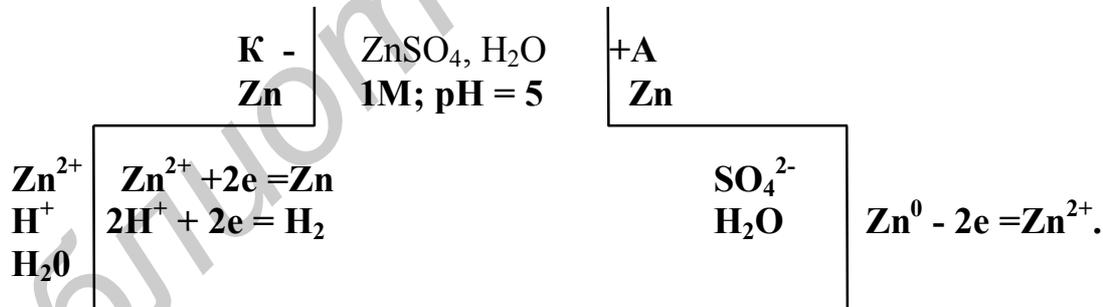
а) Запишем схему электролизной системы:



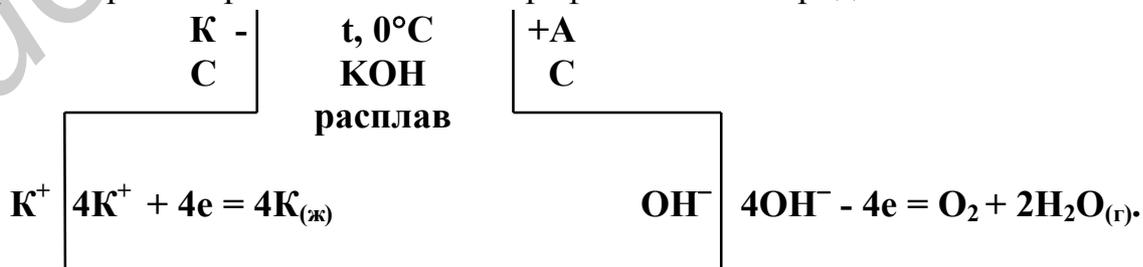
Суммарное уравнение электролиза:



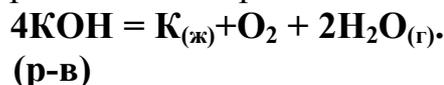
б) Схема электролизной системы и уравнения электродных процессов:



Пример электролиза расплава KOH на графитовых электродах:



Суммарное уравнение процесса электролиза



2. Экспериментальная часть

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

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

Порядок выполнения работы. Налейте в три пробирки по 2-3 мл **0,5 н растворов солей Al, Fe (III), Cu (II)**. В пробирку с **раствором FeCl₃** добавьте несколько капель красной кровяной соли (железосинеродистый калий) **K₃[Fe(CN)₆]** - индикатора на ионы **Fe²⁺**. Опустите в пробирки с растворами **гранулы (кусочки) Zn**. Спустя 2-3 мин запишите результаты наблюдений, обратив внимание на появление синего окрашивания (турнбулевой сини) **Fe₃[Fe(CN)₆]₂** в пробирке с **FeCl₃**. Вылейте содержимое пробирок в сосуд для отходов, сполосните пробирки дистиллированной водой.

Запишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и краткой ионной формах.

Повторите опыт в той же последовательности с **растворами солей Al, Zn, Fe(III)**, поместив в них **кусочки Cu**.

Запишите уравнения протекающих реакций в молекулярной и краткой ионной формах.

Аналогично предыдущим опытам поместите в пробирки с **растворами солей Zn, Fe (III), Cu (II) гранулы Al**. Объясните причину отсутствия явных признаков реакций.

Исходя из результатов проведенных опытов, **расположите исследуемые металлы по убыванию их химической активности**. Выпишите из прил.2 значения их стандартных электродных потенциалов Φ^0 , В. Запишите основное условие протекания окислительно-восстановительных реакций.

2.2. Определение стандартной ЭДС химического гальванического элемента

Порядок выполнения работы. 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 - ZnSO₄, в другой - CuSO₄**. Погрузите в них предварительно обработанные электроды: **цинковый в ZnSO₄, медный в CuSO₄**. 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 банки.

Составьте электрохимическую схему гальванического элемента в молекулярной и ионной формах, **уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение химической реакции**. Используя данные прил.2, **рассчитайте значение ЭДС и сравните с экспериментальным**. **Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0), максимально полезную работу (A'_M) и константу равновесия (K_p).**

Не проводя эксперимента, **рассчитайте (используя уравнение Нернста)**

значения ЭДС исследуемого элемента при концентрациях растворов: **0,001 М ZnSO₄ и 1 М CuSO₄; 1 М ZnSO₄ и 0,001 М CuSO₄**. Сравните полученные значения ЭДС с величиной стандартной ЭДС (\mathcal{E}^0). Сделайте вывод о влиянии концентраций потенциалоопределяющих ионов электролита на величины электродных потенциалов и ЭДС гальванического элемента. **Изменится ли значение ЭДС элемента, если одновременно уменьшить (увеличить) на одинаковую величину концентрации ионов в анодном и катодном пространствах?**

2.3. Элемент Вольта. Явление поляризации и деполяризации

Соберите гальванический элемент по схеме



для чего налейте в химический стакан емкостью 100 мл (до 1/2 объема) **10%-й раствор H₂SO₄** и погрузите в него **цинковый и медный электроды**, закрепленные в клеммах держателя. Присоедините электроды к измерительному прибору и запишите значение \mathcal{E}_0 . Наблюдайте за показаниями прибора, **записывая через каждые 2-3 мин значения $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \mathcal{E}_4$** . Сравните их с начальным значением \mathcal{E}_0 .

Осторожно 2-3 раза поднимите и опустите электроды, наблюдая за показаниями прибора и записывая значения \mathcal{E} . Что наблюдается?

Повторите опыт и, наблюдая уменьшение \mathcal{E} при работе элемента, **осторожно добавьте в катодное пространство** несколько капель бихромата калия **K₂Cr₂O₇** - деполяризатора. Запишите показания прибора и сравните с предшествующими значениями ЭДС.

Напишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции. Объясните явления поляризации и деполяризации в данном элементе. **Напишите в молекулярной и ионной формах уравнение реакции с химическим деполяризатором (K₂Cr₂O₇).**

2.4. Электролиз растворов солей на инертных электродах

Для выполнения 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 CuSO₄, KJ, NaCl**.

Порядок выполнения работы

1. Налейте в электролизер (ниже отводных боковых трубок) **0,5 М раствор CuSO₄** и опустите графитовые электроды, подсоединив их через выпрямитель к источнику тока. Включите выпрямитель тока и, поддерживая **напряжение 13-20 В**, в течение **5-7 мин** наблюдайте за процессами на электродах. Выключите выпрямитель и достаньте электроды из электролизера.

Обратите внимание на вид поверхности катода. **В анодное пространство электролизера опустите полоску индикаторной бумаги** (или добавьте раствор лакмуса) и по цветовой эталонной шкале определите значение pH раствора.

Отработанный раствор слейте в специальный сосуд для отходов. Электролизер тщательно промойте водой.

Для удаления продуктов электролиза **обработайте электроды: катод в**

10%-м растворе HNO_3 , анод в 5%-м растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. После обработки промойте электроды водой.

2. **Повторите опыт с 0,5 М раствором КJ.** Обратите внимание на выделение пузырьков газа на катоде. Что наблюдается в анодном пространстве? Опыт проводите в течение 5-7 мин, после чего выключите выпрямитель, осторожно, не перемешивая содержимое электролизера, достаньте электроды.

В катодное пространство добавьте несколько капель **фенолфталеина**, в **анодное** - раствора **крахмала**. Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Вылейте отработанный раствор в сосуд для отходов, тщательно промойте электролизер водой.

Обработайте электроды: **катод в 10%-м растворе HCl , анод в 5%-м растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$** , после чего промойте электроды водой.

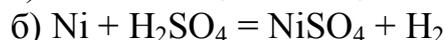
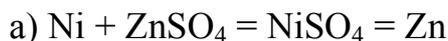
3. Используя методику предыдущих опытов, проведите **электролиз 0,5 М раствора NaCl** . Обратите внимание на выделение пузырьков газа на обоих электродах. Спустя 5-7 мин после начала опыта отключите электролизер от источника и осторожно достаньте электроды. **В катодное пространство** добавьте несколько капель **фенолфталеина**, в **анодное** - **йодокрахмального раствора (крахмал + КJ)**. Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Обработайте электроды, как указано в предыдущем опыте. Вылейте отработанный раствор в сосуд для отходов и промойте тщательно электролизер и электроды водой.

Для каждого из проведенных опытов составьте схемы электролиза, запишите уравнения анодно-катодных процессов на электродах, а также уравнения вторичных реакций в электролитах анодного и катодного пространств. Напишите суммарные уравнения процессов электролиза. Сделайте вывод об особенностях процессов электролиза водных растворов электролитов.

Контрольные вопросы

1. Исходя из основного условия протекания окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов, объясните, какая из двух приведенных реакций возможна:



Ответ подтвердите расчетами.

2. Запишите в молекулярной и краткой ионной формах схему стандартного никелевого электрода и уравнение электродной реакции. Рассчитайте величину электродного потенциала (φ^P) при уменьшении концентрации раствора электролита в 100 раз.

3. Составьте схему гальванического элемента, в котором один электрод стандартный оловянный, а другой – водородный в электролите с $\text{pH} = 4$. Определите величины их электродных потенциалов, запишите уравнения электродных реакций и суммарное уравнение электрохимической реакции. Рассчитайте основные характеристики элемента: ε , A'_M , ΔG , K_P .

4. Составьте схему электролиза 1 М раствора соли ZnCl_2 на электродах из Pt. Запишите уравнение анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза. Определите количества веществ, полученных на электродах и раз-

ложившихся в электролите, если количество прошедшего через электролит электричества равно 26,8 А·ч. Выход по току равен 80%.

5. Составьте простейшую электрохимическую систему для создания на стальной подложке медного покрытия.

Литература

1. Коровин Н. В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000.
2. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей НП. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу «Физическая химия». Мн.: БГУИР, 1995.
3. Забелина И.А., Ясюкевич Л.В. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным занятиям по курсу «Химия». В 2 ч. Ч 2. Мн.: БГУИР, 2000.

Библиотека БГУИР

Электрохимическая коррозия и методы защиты от коррозии

1. Теоретическая часть

Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды. **Критерием самопроизвольности** процессов коррозии является термодинамическая нестабильность металлов и уменьшение свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) при переходе их в окисленное состояние.

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

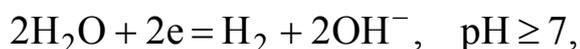
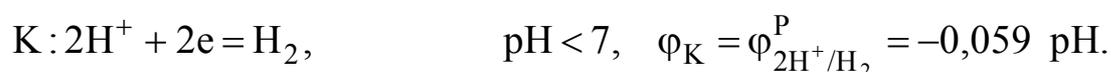
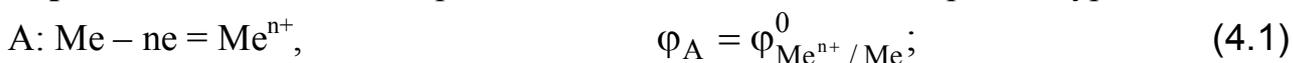
В зависимости от условий протекания коррозия делится на **атмосферную, почвенную, в среде электролита** и др.

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. **Причиной электрохимической коррозии** является контакт металлов, различных по химической природе, неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок, примесей и др. В результате в присутствии электролита возникают **короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы**, в которых протекают **сопряженные анодно-катодные процессы**. Следует заметить, что **анодом** всегда является металл с меньшим значением Φ ; **катодные участки** - это металл или примесные центры с большим значением Φ . Таким образом, электрохимическая коррозия - это **анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя** окружающей среды. 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 являются ионы H^+** , то коррозия протекает с **водородной депполяризацией**. В наиболее простом виде она может быть выражена уравнениями:



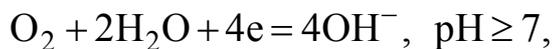
Как правило, с **водородной депполяризацией** корродируют металлы

высокой химической активности, так как условием протекания электрохимической коррозии является положительный знак ЭДС ($\varepsilon > 0$) или $\varphi_K > \varphi_A$.

Если окислителем является O_2 , то коррозия протекает с **кислородной деполяризацией** и выражается уравнениями

$$A: Me - ne = Me^{n+}, \varphi_A = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0; \quad (4.2)$$

$$K: O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O, \quad pH < 7, \quad \varphi_K = \varphi_{O_2/OH^-}^P = 1,23 - 0,059 \text{ pH}.$$



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

Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины pH электролита, присутствия активаторов коррозии (O_2 , Cl^- и др.), температуры, природы катодных участков и др. Так, например, **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, введения в электролит восстановителя.

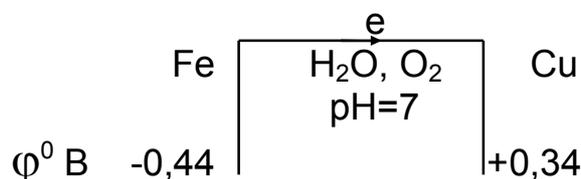
Активирующее действие ионов Cl^- (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой **адсорбируемостью** на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы Cl^- на коррозию Al, Cr, Fe, Ni и др.

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 среде, тормозят коррозионные процессы. **Гидроксиды же амфотерных металлов** (Zn, Cr, Sn, Al и др.) нерастворимы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасна не только кислая, но и щелочная среда.

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



$$A: Fe - 2e = Fe^{2+} \quad \varphi_A = -0,44 \text{ В};$$

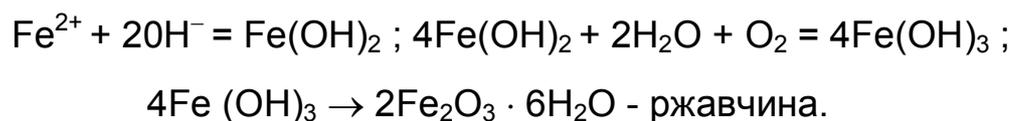
$$K: 1/2O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^- \quad \varphi_K = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = +0,82 \text{ В}.$$

Возникающая при этом ЭДС равна

$$\varepsilon = \varphi_K - \varphi_A = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В},$$

а так как $\Delta G = -nF\varepsilon < 0$, то коррозия стальных изделий в таких условиях термо-

динамически возможна. Однако скорость коррозионных процессов 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.

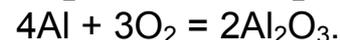
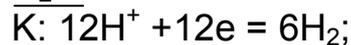
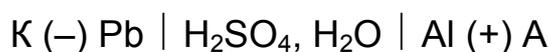
Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как органическими (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.), так и неорганическими (эмали, соединения хрома, фосфора и др.).

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, Nb, Ta и др. Кроме того, такие защитные пленки имеют высокие 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



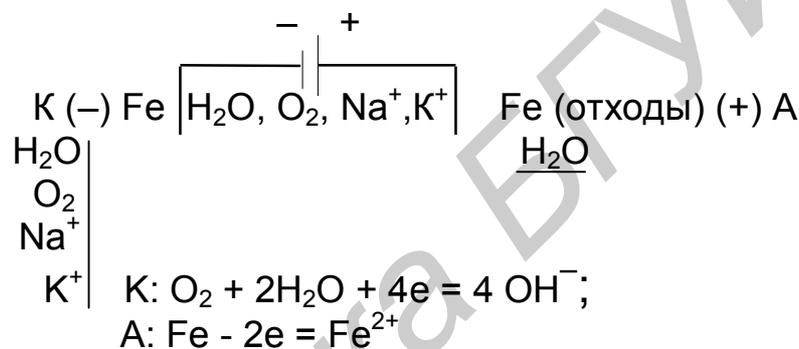
Металлические покрытия: анодные - металл покрытия более активный, чем защищаемый, и катодные - менее активный. Более надежным является анодное, так как в случае нарушения его целостности возникает гальванический элемент, в котором анодом служит покрытие и корродирует, защищая изделие. В случае повреждения катодного покрытия коррозия основного металла, служащего анодом в образующемся гальваническом элементе, усиливается.

Электрохимическая защита - протекторная и электрозащита (ка-

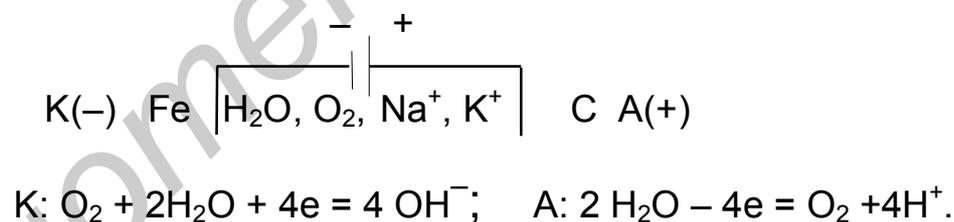
годная). Протекторная защита - это присоединение к защищаемой конструкции вспомогательного электрода – **протектора**, значительно активнее защищаемого металла конструкции. Вследствие образования макрогальванического элемента **протектор**, служащий **анодом**, разрушается, а на защищаемой конструкции - **катоде** идут процессы восстановления окислителя среды. Используется для защиты крупногабаритных изделий в условиях хорошо проводящей среды.

В условиях плохо проводящей среды используют **катодную защиту - подсоединение защищаемой** конструкции к **отрицательному полюсу** внешнего источника тока, а к **положительному полюсу - вспомогательного электрода**, любого по активности. При этом создается **электролизная система**, в которой защищаемая конструкция является **катодом**. На положительном электроде 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)



2. Экспериментальная часть

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

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

В стеклянную трубку, согнутую под углом, поместите гранулу цинка и добавьте 3-4 мл 0,01 н раствора HCl или H_2SO_4 . Объясните выделение пузырьков газа на цинке.

Возьмите полоску из меди и, поместив ее в стеклянную трубку, приведите в контакт с цинком. Объясните интенсивное выделение пузырьков газа на меди.

Запишите уравнение химической окислительно-восстановительной реакции в первом случае.

Составьте электрохимическую схему короткозамкнутого гальванического элемента (типа Вольта), образующегося во втором случае. **Запишите уравнения** анодно-катодных процессов коррозии и суммарное уравнение электрохимической реакции. С какой деполяризацией корродирует цинк? Возможна ли в таких условиях коррозия меди?

2.2. Коррозия, возникающая при образовании микрогальванопар

Поместите в пробирку гранулу цинка, налейте 2-3 мл разбавленного раствора H_2SO_4 и добавьте несколько капель раствора сульфата меди $CuSO_4$.

Объясните обесцвечивание раствора, написав уравнение химической окислительно-восстановительной реакции в молекулярной и краткой ионной формах.

Запишите электрохимическую схему микрогальванических элементов, образующихся в результате вытеснения меди из раствора $CuSO_4$ и выделения ее на цинке, учитывая, что процесс идет в присутствии кислоты H_2SO_4 .

Составьте анодно-катодные процессы коррозии и суммарное уравнение электрохимической реакции.

2.3. Активирующее действие ионов Cl^- на процессы коррозии

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 $NaCl$.

Объясните отсутствие признаков реакции в первой пробирке (без $NaCl$) и интенсивное выделение пузырьков газа, наблюдаемое во второй пробирке, спустя 5-7 мин после добавления раствора $NaCl$.

Напишите уравнения химических и электрохимических реакций, протекающих в пробирке с раствором $NaCl$, учитывая активирующее действие ионов Cl^- , связанное с разрушением пассивирующих слоев на металлах (оксидных пленок), а также результаты опыта 2.2. 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.

2.4. Анодные и катодные защитные покрытия

В два химических стакана емкостью 50 мл налейте по 10-15 мл 3%-го раствора $NaCl$ и добавьте в каждый из них по несколько капель раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ (индикатора на ионы Fe^{2+}). Опустите в один стакан кусочек оцинкованного железа, а в другой - луженого, **предварительно** сделав на их поверхности глубокие царапины.

Объясните появление синей окраски в стакане с луженым железом и отсутствие последней в стакане с оцинкованным железом, **записав** схемы образующихся **макрогальванических элементов** в обоих случаях, **уравнения анодно-катодных процессов коррозии**, а также уравнение образования турбулевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. **Сделайте вывод** о надежности защитных покры-

2.5. Протекторная защита

В химический стакан емкостью 50 мл поместите **гранулы цинка и свинца** так, чтобы они **имели хороший контакт**. Осторожно **прилейте** в стакан 10-15 мл разбавленного **раствора (0,2-0,4 н) CH_3COOH** и несколько капель **раствора КЖ** (индикатора на ионы Pb^{2+}).

Для сравнения в **другой стакан с теми же растворами** поместите только **гранулу свинца**.

В каком из стаканов быстрее появится **золотистая окраска (PbJ_2)**?

Составьте электрохимическую **схему** образующегося **макрогальванического элемента** в первом стакане, **уравнения анодно-катодных** процессов коррозии. Какой металл является протектором и почему?

Напишите уравнения химических реакций (первичных и вторичных), протекающих во втором стакане.

В каких случаях можно использовать протекторную защиту?

2.6. Катодная защита (электрозащита)

В химический стакан емкостью 200 мл **налейте до 2/3 объема 3%-го раствора NaCl** , добавив **несколько капель** раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ (индикатора на ионы Fe^{2+}).

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**. **Опуская электроды** в стакан с раствором NaCl , **одновременно включайте** источник тока, пропуская ток в течение 1-2 мин при напряжении не более 10 В. Что Вы наблюдаете?

Для сравнения в химический стакан емкостью 50 мл **налейте 4-5 мл** того же раствора NaCl с добавлением $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$. Опустите другой стальной электрод.

Объясните появление синей окраски во втором случае и отсутствие ее в первом.

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

Составьте электрохимические **схемы**, возникающие в обоих случаях, **уравнения анодно-катодных процессов**, а также **уравнения химической реакции образования турнбулевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$** во втором случае.

В каких случаях на практике используется электрозащита от коррозии?

Контрольные вопросы

1. Находящиеся в контакте медь и никель поместили в растворы: а) HCl ($\text{pH}=2$) и б) NaCl ($\text{pH}=7$). Какой металл будет подвергаться коррозии и почему? Определите электрохимическую и термодинамическую возможности процессов коррозии в обоих случаях, составив схемы электрохимических систем, уравне-

ния первичных (анодно-катодных) и вторичных реакций. Какая среда более опасна и почему?

2. Луженая медь находится в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2). Составьте схему электрохимической системы и уравнения процессов коррозии при нарушении целостности покрытия. Оцените надежность такой защиты от коррозии.

3. Приведите схему протекторной защиты стального (Fe) оборудования в растворе NaCl без доступа кислорода. Напишите уравнения электродных реакций и рассчитайте, насколько уменьшится масса протектора, если на катоде восстанавливается 0,1 эквивалента вещества. Сколько при этом пройдет через систему электричества? Какую роль играют ионы Cl^- в процессах коррозии?

4. Приведите схему катодной защиты (электрозащиты) свинцового кабеля в условиях кислой почвы ($\text{pH} = 4$) и свободного доступа кислорода. Запишите уравнения электродных реакций. В каких случаях используется электрозащита?

Литература

1. Коровин Н. В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000.
2. В.В. Фролов Химия. М.: Высш. шк., 1986.
3. Забелина И.А., Ясюкевич Л.В. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным занятиям по курсу “Химия”. В 2 ч. Ч 2. Мн.: БГУИР, 2000.
4. Боднар И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу “Физическая химия”. Мн.: БГУИР, 1995.

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 298 К

ЭЛЕКТРОЛИТ	K_d	$pK = -\lg K$
Азотистая кислота HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3.40
Аммония гидроксид NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4.75
Борная кислота (орто) H_3BO_3	$K_1 \quad 5,8 \cdot 10^{-10}$	9.24
Бромноватистая кислота HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8.68
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3.74
Селеноводород H_2Se	$K_1 \quad 1,7 \cdot 10^{-4}$	3.77
	$K_2 \quad 1,0 \cdot 10^{-11}$	11.00
Сернистая кислота H_2SO_3	$K_1 \quad 1,6 \cdot 10^{-2}$	1.80
	$K_2 \quad 6,3 \cdot 10^{-6}$	7.21
Сероводород H_2S	$K_1 \quad 6,0 \cdot 10^{-3}$	7.22
	$K_2 \quad 1,0 \cdot 10^{-14}$	14.00
Теллуристая кислота H_2TeO_3	$K_1 \quad 3,0 \cdot 10^{-3}$	2.50
	$K_2 \quad 2,0 \cdot 10^{-6}$	7.70
Угольная кислота H_2CO_3	$K_1 \quad 4,5 \cdot 10^{-7}$	6.35
	$K_2 \quad 4,7 \cdot 10^{-11}$	10.33
Уксусная кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4.75
Хлорноватистая кислота HOCl	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7.30
Фосфорная кислота H_3PO_4	$K_1 \quad 7,5 \cdot 10^{-3}$	2.12
	$K_2 \quad 6,2 \cdot 10^{-8}$	7.20
	$K_3 \quad 2,2 \cdot 10^{-13}$	12.66
Фтороводород HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3.18
Циановодород HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9.10
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 \quad 5,4 \cdot 10^{-2}$	1.27
	$K_2 \quad 5,4 \cdot 10^{-5}$	4.27

**Стандартные электродные потенциалы металлов в водных
растворах при 298 К**

Электрод	Электродные реакции	$\varphi^\circ, \text{В}$
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,923
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,179
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
$\text{H}^+ / 1/2\text{H}_2$	$\text{H}^+ + e = \text{H}$	0,000
Bi^{3+}/Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	+0,21
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$	+0,770
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$1/2\text{Hg}_2^{2+} + 1e = \text{Hg}$	+0,788
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,779
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,69

Учебное издание

Авторы: Боднарь Иван Васильевич,
Молочко Александра Павловна,
Соловей Нина Петровна

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

по курсу Х И М И Я

для студентов 1-го курса дневной, вечерней и заочной
форм обучения всех специальностей БГУИР

Редактор Т.А. Лейко
Корректор Е. Н Батурчик

Подписано в печать	Формат 60×84 1/16.	
Бумага	Печать	Усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 3,0	Тираж 1200 экз.	Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Лицензия ЛП №156 от 05.02.2001.
Лицензия ЛВ №509 от 03.08.2001.
220013, Минск, П. Бровки, 6