

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АГРАРНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

## ХИМИЯ. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Учебное пособие*

Минск 2009

УДК 54(07)  
ББК 24я7  
Х 46

Рекомендовано научно-методическим советом агро-механического факультета БГАТУ  
Протокол № 10 от 26 мая 2008 г.

Составители:  
канд. хим. наук, доц. *И.Б. Бутылина*,  
ст. преп. *С.И. Полушкина*

Рецензенты:  
кафедра биохимии и биофизики  
Международного государственного экологического  
университета им. А.Д. Сахарова;  
канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией  
физико-химических технологий  
ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» *В.П. Новиков*

X 46 **Химия.** Лабораторный практикум: учеб. пособие /  
И.Б. Бутылина, С.И.Полушкина. – Мн.: БГАТУ. – 2009. – 150 с.

ISBN 978-985-519-066-1.

Практикум включает в себя основные разделы курса «Химия» и предназначен для группы инженерных специальностей по направлению образования 74 06 «Агроинженерия» для студентов очной и заочной форм обучения. Содержит 20 лабораторных работ, каждая из которых сопровождается теоретической и экспериментальной частями, контрольными вопросами и упражнениями. В приложении приведены необходимые справочные данные.

УДК 54(07)  
ББК 24я7

ISBN 978-985-519-066-1

© БГАТУ, 2009

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение.....                                                     | 4   |
| Лабораторная работа №1                                            |     |
| Исследование соли карбоната кальция.....                          | 7   |
| Лабораторная работа №2                                            |     |
| Способы выражения состава растворов.....                          | 13  |
| Лабораторная работа №3                                            |     |
| Энергетика химических процессов.....                              | 17  |
| Лабораторная работа №4                                            |     |
| Химическая кинетика и равновесие.....                             | 23  |
| Лабораторная работа №5                                            |     |
| Определение температуры замерзания антифриза.....                 | 28  |
| Лабораторная работа №6                                            |     |
| Химические реакции в растворах электролитов.....                  | 31  |
| Лабораторная работа №7                                            |     |
| Гидролиз солей.....                                               | 35  |
| Лабораторная работа №8                                            |     |
| Определение жесткости воды.....                                   | 41  |
| Лабораторная работа №9                                            |     |
| Комплексные соединения и их свойства.....                         | 47  |
| Лабораторная работа №10                                           |     |
| Грубодисперсные и коллоидные системы.....                         | 52  |
| Лабораторная работа №11                                           |     |
| Окислительно-восстановительные реакции.....                       | 57  |
| Лабораторная работа №12                                           |     |
| Определение электродных потенциалов металлов.....                 | 62  |
| Лабораторная работа №13                                           |     |
| Ряд напряжений металлов. Гальванические элементы.....             | 65  |
| Лабораторная работа №14                                           |     |
| Коррозия металлов.....                                            | 70  |
| Лабораторная работа №15                                           |     |
| Электролиз водных растворов электролитов.....                     | 77  |
| Лабораторная работа №16                                           |     |
| Нанесение гальванических покрытий.....                            | 84  |
| Лабораторная работа №17                                           |     |
| Приготовление электролита для свинцового аккумулятора.....        | 90  |
| Лабораторная работа №18                                           |     |
| Свойства свинца и свинцовый аккумулятор.....                      | 94  |
| Лабораторная работа №19                                           | 100 |
| Свойства железа и алюминия.....                                   | 100 |
| Лабораторная работа № 20                                          |     |
| Исследование физико-химических свойств полимерных материалов..... | 133 |
| Литература.....                                                   | 139 |
| Приложения.....                                                   | 140 |

## ВВЕДЕНИЕ

В лабораторном практикуме по дисциплине «Химия» обобщен опыт организации учебного процесса на кафедре химии в Белорусском государственном аграрном техническом университете.

Лабораторный практикум составлен в соответствии с рабочей программой по курсу «Химия». При выборе лабораторных работ учитывались особенности всех специальностей направления образования 74 06 «Агроинженерия».

Специфика преподавания химии студентам нехимических специальностей состоит в том, что требуется в короткий срок научить основным приемам экспериментальной работы, наблюдать и самостоятельно делать выводы, что чрезвычайно важно в плане закрепления и более глубокого осмысления теоретического материала.

Каждая лабораторная работа не только содержит описание опытов, но и включает в себя теоретическую часть с контрольными вопросами и упражнениями по данной теме. При описании опытов авторы ставили перед собой цель — привить студентам навыки самостоятельного теоретического толкования наблюдений и выводов, вытекающих из эксперимента. Поэтому в экспериментальной части лабораторных работ поставлен ряд вопросов и даны указания, на что следует обратить внимание, в каком направлении сформулировать выводы и т. д.

Студент при подготовке к лабораторной работе должен ознакомиться с целью работы. Далее по учебнику, конспекту лекций, методическим указаниям изучить программный теоретический материал, обратиться в решении типовых задач по данной теме, выполнить задание предлабораторного контроля. После этого ознакомиться с описанием опытов. Письменно в тетради для лабораторных работ оформить соответствующий отчет по лабораторной работе. Получить допуск к выполнению лабораторной работы.

При составлении практикума использован ряд пособий по общей химии:

1. Корнилова Н.Н., Полушкина С.И. Лабораторный практикум по курсу «Общая химия». – Мн.: БГАТУ, 2003.

2. Близнюк Н.И., Бурак Г.А., Гранщикова И.М., Яглов В.Н. и др. Методические указания к лабораторным работам по курсу общая химия. – Мн.: Белорусская государственная политехническая академия, 1996. – 91с.

3. Новиков Г.И., Орехова С.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии. – Мн.: Вышэйшая школа, 1984. – 160 с.

4. Бутылина И.Б., Врублевский А.В., Котов Г.В. Общая и специальная химия. Лабораторный практикум: Учебное пособие. – Мн.: УП «Донарит», 2002. – 116 с.

Глубокую благодарность составители выражают профессору кафедры биохимии и биофизики Международного экологического университета имени А.Д. Сахарова Е.И. Квасюку, а также доценту кафедры общей и неорганической химии Белорусского государственного технологического университета В.А. Ашуйко за терпеливую и внимательную работу по рецензированию рукописи и ряд ценных замечаний.

#### **В отчете по лабораторной работе указываются:**

- 1) название лабораторной работы и дата выполнения;
- 2) цель работы;
- 3) ответы на контрольные вопросы к лабораторной работе;
- 4) экспериментальная часть, которая должна содержать:
  - наименование опыта;
  - краткое описание хода опыта и наблюдений с обязательными ответами на вопросы, имеющиеся в тексте к лабораторной работе;
  - уравнения реакций;
  - числовые данные с вычислениями;
  - рисунок прибора или схему;
  - выводы.

После выполнения лабораторной работы студент приводит в порядок рабочее место. Каждая выполненная работа подлежит защите. При этом студент предъявляет тетрадь преподавателю с полностью оформленной лабораторной работой. При защите студент должен хорошо разбираться в теоретических вопросах, относящихся к выполняемой работе, ясно излагать условия опыта, описывать наблюдавшиеся явления, уметь составлять молекулярные, молекулярно-ионные уравнения реакций, правильно делать соответствующие выводы, решать контрольные задания.

#### **Правила работы в химической лаборатории**

1. Работайте аккуратно, без лишней торопливости, соблюдайте в лаборатории тишину.
2. Работайте всегда на одном и том же месте, желательно в халате.
3. Не загромождайте рабочее место портфелями, свертками, сумками и т. п. Для них в лаборатории отведены специальные столы.
4. Прежде, чем приступить к работе по данной теме, тщательно изучите ее описание. Необходимые приборы и реактивы находятся на рабочем столе.
5. Внимательно наблюдайте за ходом опыта, отмечая и записывая каждую его особенность (выпадение и растворение осадков, изменение окраски, температуры и т. д.).
6. Расходуйте для осуществления химических реакций то количество реактивов, которое рекомендовано в указаниях по выполнению опыта, а если нет специальных рекомендаций – минимальное.

7. Не уносите приборы, аппараты, реактивы общего пользования на свое рабочее место. Закрывайте склянки с реактивами соответствующими пробками, не путайте их во избежание загрязнения реактивов.

8. Работы с вредными веществами проводите только под тягой. Концентрированные кислоты и щелочи наливайте осторожно в вытяжном шкафу.

9. Если случайно прольете кислоту или щелочь на руки, то быстро смойте их интенсивной струей воды из водопроводного крана, а потом обратитесь к дежурному лаборанту.

10. Не выливайте в раковину отработанные концентрированные кислоты и щелочи, а пользуйтесь для этого специально отведенной посудой, установленной под тягой. Отработанные металлы складировать в специальную емкость. Бумагу и остатки твердых веществ бросайте в урну.

11. При работе постоянно следите за тем, чтобы реактивы (особенно кислоты, щелочи) не попадали на лицо, руки, одежду.

12. При нагревании жидкостей в пробирке не держите ее отверстием к себе или в сторону соседа.

13. Не нюхайте выделяющиеся газы, близко наклоняясь к пробирке. Если нужно понюхать газ, то следует сделать это осторожно, слегка направляя рукой поток воздуха к себе.

14. В случае ожога (пламенем горелки или горячим предметом) обожженное место смочите крепким раствором марганцовокислого калия. Можно приложить тампон, смоченный жидкостью от ожога.

15. При разбавлении щелочей, кислот и т.п. веществ, а также при мытье посуды с веществами, разъедающими кожу рук, обязательно надевайте резиновые перчатки.

16. В конце работы уберите рабочее место, выключите воду, электроприборы.

#### **Запрещается**

1. Работать с включенными токоприемниками одному.
2. Принимать пищу в химической лаборатории.
3. Работать в химической лаборатории в неаккуратно застегнутой одежде, с распущенными волосами.
4. Нагревать на открытом огне горючие жидкости.
5. Сливать горячие растворы в толстостенную посуду.

После прохождения инструктажа каждый студент расписывается в специальном журнале по технике безопасности, который хранится на кафедре.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ТЕХНИЧЕСКОМ ОБРАЗЦЕ

### Цель работы:

- 1) определить содержание чистого вещества  $\text{CaCO}_3$  в исследуемом образце карбоната кальция;
- 2) закрепить знания по основным понятиям, законам химии, основным классам неорганических соединений;
- 3) экспериментально определить молярную массу эквивалента карбоната кальция.

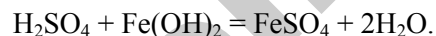
### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какие вещества называются солями?
2. Какие бывают соли?
3. Как перевести кислую соль в среднюю?
4. Как перевести основную соль в среднюю?
5. Как по международной номенклатуре называются соли?
6. Как определяются абсолютная и относительная ошибки (погрешности) опыта?
7. Дайте понятие эквивалента.
8. Как определяется молярная масса эквивалента вещества – кислоты, гидроксида, соли?
9. Как рассчитать объем молярной массы эквивалента газообразного вещества (н.у.)?
10. Как формулируется и математически записывается закон эквивалентов?

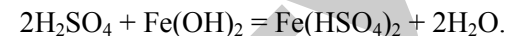
### Теоретическая часть

Соли являются одним из классов неорганических соединений. Соли – это вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и кислотных остатков. Соли бывают: средние (нормальные), кислые, основные, двойные, смешанные и комплексные.

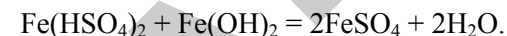
Если при образовании соли из кислоты и гидроксида все ионы водорода кислоты нейтрализованы гидроксильными группами, образуется средняя (нормальная) соль. Например:



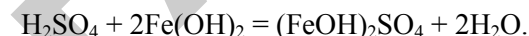
В случае избытка кислоты образуется кислая соль:



Чтобы перевести кислую соль в среднюю, на нее необходимо подействовать соответствующим гидроксидом:



Образование основной соли в процессе нейтрализации наблюдается при избытке гидроксида:



Для перевода основной соли в среднюю на нее необходимо подействовать соответствующей кислотой:



Международная номенклатура некоторых наиболее распространенных кислот и соответствующих им средних солей приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 — Номенклатура кислот и солей

| Формула кислоты                   | Номенклатура                |                       |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
|                                   | Кислоты                     | Соли                  |
| $\text{HNO}_2$                    | азотистая                   | нитриты               |
| $\text{HNO}_3$                    | азотная                     | нитраты               |
| $\text{HBr}$                      | бромоводородная             | бромиды               |
| $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | двухромовая                 | бихроматы (дихроматы) |
| $\text{HI}$                       | иодоводородная              | иодиды                |
| $\text{H}_2\text{SiO}_3$          | кремниевая                  | силикаты              |
| $\text{HMnO}_4$                   | марганцовая                 | перманганаты          |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$           | ортофосфорная               | ортофосфаты           |
| $\text{HPO}_3$                    | метафосфорная               | метафосфаты           |
| $\text{H}_2\text{SO}_3$           | сернистая                   | сульфиты              |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$           | серная                      | сульфаты              |
| $\text{H}_2\text{S}$              | сероводородная              | сульфиды              |
| $\text{HCl}$                      | хлороводородная (соляная)   | хлориды               |
| $\text{H}_2\text{CO}_3$           | угольная                    | карбонаты             |
| $\text{HClO}_4$                   | хлорная                     | перхлораты            |
| $\text{HClO}_3$                   | хлорноватая                 | хлораты               |
| $\text{HClO}$                     | хлорноватистая              | гипохлориты           |
| $\text{HCN}$                      | циановодородная (синильная) | цианиды               |

Название любой соли состоит из названия катиона и названия аниона: NaCl – натрий хлорид, BaCO<sub>3</sub> – барий карбонат.

Название кислых солей образуется также, как и средних солей, при этом приставкой *гидро-* с соответствующими греческими числительными (моно-, ди-, три-, тетра- и т.д.) указывается число атомов водорода, оставшихся незамещенными в молекуле кислоты (числительное «моно-», как правило, опускается). Например: CaHPO<sub>4</sub> – гидроортофосфат кальция, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – дигидроортофосфат натрия.

Название основных солей образуется также, как и средних солей, при этом к названию средней соли прибавляется приставка *гидроксо-* с соответствующими греческими числительными. Например: CuOHNO<sub>3</sub> – нитрат гидроксомеди (II), Al(OH)<sub>2</sub>Cl – хлорид дигидроксоалюминия (III).

Эквивалент – условная частица вещества (X) в Z раз меньше, чем соответствующая ему формульная единица. Число Z называют эквивалентным числом и определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество.

Молярная масса эквивалента вещества (X)  $M_9(X)$  есть отношение молярной массы вещества  $M(X)$  к числу эквивалентности Z. Единица измерения – г/моль, кг/кмоль.

$$M_9(X) = \frac{M(X)}{Z}; \quad M_9(H_2) = \frac{2}{2} = 1 \text{ г/моль}; \quad M_9(O_2) = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль};$$

Количество вещества эквивалентов  $n_9(X)$  (единица – моль) равно произведению числа эквивалентности Z на количество вещества  $n(X)$ :

$$n_9(X) = Z \cdot n(X). \quad (1.1)$$

Объем молярной массы эквивалентов газообразного вещества (X) при н. у.  $V_9(X)$  есть отношение молярного объема газообразного вещества  $V_m(X)$  к числу эквивалентности:

$$V_9(X) = \frac{V_m(X)}{Z}, \text{ л/моль}; \quad (1.2)$$

$$V_9(H_2) = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л/моль};$$

$$V_9(O_2) = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ л/моль}.$$

**Закон эквивалентов:** вещества взаимодействуют друг с другом в равных количествах вещества эквивалентов:  $n_9(X_1) = n_9(X_2)$ .

Массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны их молярным массам (объемам) эквивалентов.

$$\frac{m(X_1)}{m(X_2)} = \frac{M_9(X_1)}{M_9(X_2)}; \quad \frac{V(X_1)}{V(X_2)} = \frac{V_9(X_1)}{V_9(X_2)}, \quad (1.3)$$

где  $m(X_1)$  и  $m(X_2)$  — массы реагирующих веществ, г;  
 $M_9(X_1)$  и  $M_9(X_2)$  — молярные массы эквивалентов реагирующих веществ, г/моль;

$V_9(X_1)$ ,  $V_9(X_2)$  — объемы молярной массы эквивалентов газообразных веществ, моль/л;

$V(X_1)$ ,  $V(X_2)$  — объемы газов при н. у., л.

Если одно из реагирующих веществ газ, то закон эквивалентов можно записать в следующем виде:

$$\frac{m(X_1)}{V(X_2)} = \frac{M_9(X_1)}{V_9(X_2)}. \quad (1.4)$$

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Определение содержания карбоната кальция в техническом образце

##### Выполнение опыта

Прибор для выполнения опыта состоит из бюретки (1), соединенной двухколенной пробиркой (2), и уравнивательной склянки (3), наполовину заполненной уравнивающей жидкостью — насыщенным раствором гидрокарбоната натрия NaCl (рисунок 1.1). Жидкость в обоих коленах прибора должна находиться на одном уровне. Получить у лаборанта навеску карбоната кальция. В одно колено пробирки (2) поместить навеску карбоната кальция, в другое — налить 3–4 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты с массовой долей HCl равной 10%.

Присоединить реакционную пробирку (2) к прибору. Подготовить прибор к работе и проверить его на герметичность. Для этого, не снимая пробирку (2), приподнять уравнивательную склянку (3) на 15–20 см выше края бюретки (1).

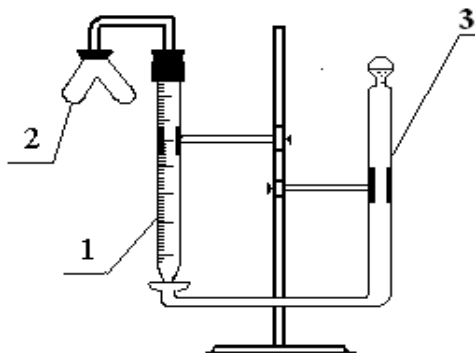


Рисунок 1.1 — Прибор для выполнения работы

Если в этом положении уровень жидкости в бюретке не меняется – прибор герметичен. Опустить на один уровень жидкость в бюретке (1) и уравнивательной склянке (3). Записать показания первоначального объема жидкости в бюретке (1) по нижнему уровню мениска ( $V_1$ ).

Перелить раствор кислоты в колено пробирки, где находится карбонат кальция. Образующийся в результате реакции оксид углерода (IV) вытесняет жидкость из бюретки и ее уровень опускается.

Записать уравнение реакции:



Когда весь карбонат кальция прореагирует, прекратится изменение уровня жидкости в бюретке и прибор охладится до комнатной температуры, необходимо привести давление в приборе к атмосферному, совместив уровни в обоих коленах прибора (не снимая пробирку (2)). Записать положение уровня жидкости в бюретке после опыта ( $V_2$ ). Объем выделившегося газа будет равен:

$$V(\text{CO}_2) = (V_2 - V_1), \text{ см}^3. \quad (1.6)$$

Измерить барометрическое давление и температуру воздуха. Давление водяного пара над насыщенным раствором хлорида натрия принять равным давлению пара над водой при температуре опыта (Приложение 7). Записать экспериментальные данные:

- масса навески карбоната кальция  $m(\text{обр.})$ , г;
- объем выделившегося газа  $V(\text{CO}_2)$ ,  $\text{см}^3$ ;
- температура опыта (по термометру)  $T$ , К;

- атмосферное давление (по барометру)  $p$ , мм рт. ст.;
- давление насыщенного водяного пара при температуре опыта  $p(\text{H}_2\text{O})$ , мм. рт. ст.

#### Наблюдения и выводы

1. Полученный объем газа  $V(\text{CO}_2)$  пересчитать на нормальные условия, используя объединенный газовый закон

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}, \quad (1.7)$$

$$V_0 = \frac{V(\text{CO}_2) \cdot 273 \cdot [p - p(\text{H}_2\text{O})]}{760 \cdot T}. \quad (1.8)$$

По стехиометрии реакции (1.5) рассчитать массу прореагировавшего чистого карбоната кальция  $m(\text{CaCO}_3)$ .

2. Рассчитать содержание (массовую долю  $\omega$ ) карбоната кальция в исследуемом образце:

$$\omega(\text{CaCO}_3)_{\text{опыт.}} = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{образца})}. \quad (1.9)$$

3. Определить абсолютную ( $\Delta$ ) и относительную ( $\varepsilon$ ) ошибки опыта (истинное значение массовой доли  $\text{CaCO}_3$  в образце узнать у преподавателя):

$$|\Delta| = |\omega(\text{CaCO}_3)_{\text{ист.}} - \omega(\text{CaCO}_3)_{\text{опыт.}}| \quad (1.10)$$

$$\varepsilon = \frac{|\Delta|}{\omega(\text{CaCO}_3)} \cdot 100\%. \quad (1.11)$$

## СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

**Цель работы:**

- 1) освоить технику титрования;
- 2) определить молярную концентрацию эквивалента КОН (или NaOH) приготовленного раствора.

**Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. Дайте определение раствора.
2. Что такое концентрация?
3. Каковы основные способы выражения состава раствора?
4. Какой способ выражения концентрации раствора называется массовой долей?
5. Как определяется молярная доля растворенного вещества?
6. Какая концентрация называется молярной и каковы единицы ее измерения?
7. Чему равна молярная концентрация эквивалента вещества и каковы единицы ее измерения?
8. Дайте определение молярной концентрации раствора.

**Теоретическая часть**

Истинным раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в определенных пределах без нарушения однородности системы.

Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация. Концентрация раствора выражает содержание растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя.

**Основные способы выражения состава раствора.**

**1. Массовая доля растворенного вещества  $\omega$**  — безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества  $m_{в-ва}$  к массе раствора  $m_{р-ра}$ :

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \quad (2.1)$$

Массовая доля может быть выражена в процентах:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\% .$$

13

**2. Молярная доля растворенного вещества  $\chi$**  — безразмерная величина, равная отношению количества вещества  $n_{в-ва}$  к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, в том числе и растворителя:

$$\chi = \frac{n_{в-ва}}{\sum n_i}$$

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n, \quad (2.2)$$

где  $n_i$  — количество вещества  $i$ -компонента.

Для двухкомпонентного раствора:

$$\chi = \frac{n_{в-ва}}{n_{в-ва} + n_{р-ля}},$$

где  $n_{р-ля}$  — число моль растворителя.

Молярная доля может быть выражена в процентах:

$$\chi = \frac{n_{в-ва}}{\sum n_i} \cdot 100\% . \quad (2.3)$$

**3. Молярная концентрация вещества  $C$**  равна отношению количества растворенного вещества  $n_{в-ва}$  к объему раствора  $V_{р-ра}$ :

$$C = \frac{n_{в-ва}}{V_{р-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot V_{р-ра}} . \quad (2.4)$$

Растворы различной молярности принято называть следующим образом: 1 М — одномолярный; 0,1 М — децимолярный. Единицы измерения молярной концентрации — моль/дм<sup>3</sup>, моль/л.

**4. Молярная концентрация эквивалента вещества  $C_3$**  равна отношению количества эквивалентов  $n_3$  вещества к объему раствора  $V_{р-ра}$ :

$$C_3 = \frac{n_3}{V_{р-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{M_3(X) \cdot V_{р-ра}} . \quad (2.5)$$

Обозначение 1 н. относится к раствору с молярной концентрацией эквивалента, равной 1 моль/л либо 1 моль/дм<sup>3</sup>.

**5. Молярность вещества в растворе  $C_m$**  (моль/кг) равна отношению количества вещества  $n_{в-ва}$  к массе растворителя  $m_{р-ля}$ :

14

$$C_m = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \quad (2.6)$$

Если два вещества ( $X_1$  и  $X_2$ ) реагируют в растворе, то молярные концентрации эквивалентов веществ и их объемы ( $V_1$  и  $V_2$ ) связаны соотношением (закон эквивалентов):

$$C_3(X_1) \cdot V_1 = C_3(X_2) \cdot V_2 \quad (2.7)$$

### Экспериментальная часть

На лабораторных столах имеются склянки с раствором щелочи (NaOH или KOH) разной (неизвестной) концентрации.

Чистую бюретку (2), закрепленную вертикально в штативе (1), заполнить раствором соляной кислоты ( $C_3(\text{HCl}) = 0,1 \text{ н.}$ ), приготовленным из фиксанала, выше нулевого деления. Заливать раствор следует осторожно, пользуясь воронкой (4), немного приподнимая ее (рисунок 2.1а). Уровень кислоты должен быть на 0,5–1 см выше нулевого деления. Открыть кран и слить избыток кислоты, заполнить носик бюретки, чтобы в нем не было пузырьков воздуха. Затем установить уровень кислоты в бюретке по нижнему мениску на нулевом делении. При измерении глаз наблюдателя должен быть на одном уровне с нижним краем мениска (рисунок 2.1б).

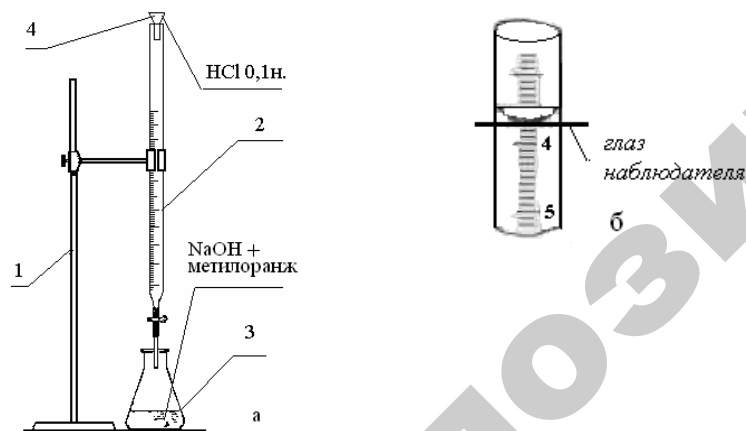


Рисунок 2.1 — Схема установки для титрования:

а – штатив (1) с бюреткой (2) воронкой (3) и конической колбой (4);  
б – правильное наблюдение за мениском

В три чистые конические колбы (3) отмерить по 10 см<sup>3</sup> раствора гидроксида (NaOH или KOH) неизвестной концентрации. К раствору гидроксида в колбах прибавить по 2–3 капли метилоранжа. Заметить, в какой цвет окрасился раствор. Колбу поставить на покрытое белой бумагой основание штатива под носик бюретки. Приступить к титрованию, прибавляя по каплям раствор соляной кислоты из бюретки, постоянно перемешивая круговыми плавными движениями, не убирая колбу из-под носика бюретки. Область раствора, в которую попадает кислота, окрашивается в розовый цвет, переходящий при перемешивании в желтый. Добавлять раствор кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты раствор не примет исчезающую розовую окраску. На этом титрование следует закончить.

По числу делений бюретки определить объем с точностью до 0,1 см<sup>3</sup> раствора кислоты, израсходованной на нейтрализацию щелочи.

Перед повторным титрованием заполнить бюретку, начиная каждый раз отсчет с нулевого деления бюретки. Повторить титрование еще два раза.

Результаты титрования записать в таблицу.

По окончании работы химическую посуду тщательно вымыть.

### Наблюдения и выводы

1. Из трех объемов кислоты, ушедших на титрование, найти среднюю ( $V_{\text{ср. р-ра HCl}}$ ) величину (табл.) и использовать ее для расчета концентрации ( $C_3$ ) раствора NaOH, используя формулу:

$$C_3(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{р-ра NaOH}} = C_3(\text{HCl}) \cdot V_{\text{ср. р-ра HCl}} \quad (2.10)$$

### Результаты титрования

| Среда                                                       | Индикатор – метилоранж |         |         |                             |
|-------------------------------------------------------------|------------------------|---------|---------|-----------------------------|
|                                                             | Цвет раствора          |         |         |                             |
| Кислая                                                      |                        |         |         |                             |
| Нейтральная                                                 |                        |         |         |                             |
| Щелочная                                                    |                        |         |         |                             |
| Объем кислоты (см <sup>3</sup> ),<br>пошедший на титрование | $V_1 =$                | $V_2 =$ | $V_3 =$ | $V_{\text{ср. р-ра HCl}} =$ |

2. Сравнить полученную молярную концентрацию эквивалента  $C_3(\text{NaOH})$  в исследуемом растворе с истинным значением.

3. Вычислить абсолютную и относительную ошибки.



## ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## Цель работы:

- 1) определить теплоту растворения соли;
- 2) определить теплоту гидратообразования сульфата меди.

## Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какие бывают системы? Охарактеризуйте замкнутую, открытую и изолированную системы.
2. Какими параметрами характеризуют состояние системы?
3. Что такое внутренняя энергия системы и можно ли определить ее абсолютное значение?
4. Какая функция состояния системы называется энтальпией?
5. Как формулируется закон Гесса и каково его значение?
6. Дайте определение стандартной энтальпии образования. Каковы единицы ее измерения?
7. Охарактеризуйте понятие тепловой эффект химической реакции
8. Как определяется тепловой эффект химической реакции?
9. Что называется стандартной энтропией вещества и в каких единицах она измеряется?
10. Как определяется изменение энтропии химической реакции?
11. Каким соотношением связана свободная энергия Гиббса с энтальпией и энтропией?
12. Каково условие самопроизвольного протекания химических процессов?
13. Какие термодинамические процессы сопровождают растворение кристаллических солей?
14. Дайте определение теплоты растворения соли.
15. Охарактеризуйте понятие теплота гидратообразования.

## Теоретическая часть

При химических превращениях происходят глубокие качественные изменения в системе, которые сопровождаются поглощением или выделением энергии в различных формах. В большинстве случаев этой энергией является теплота.

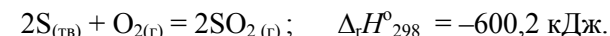
Химические процессы, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими, а с поглощением теплоты — эндотермическими. Теплота процесса является мерой изменения свойств

системы, и сведения о ее величине имеют большое значение при определении условий химического превращения.

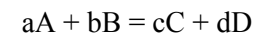
Теплоты химических превращений, протекающих при постоянных значениях объема и температуры (изохорно-изотермический процесс) или при постоянных значениях давления и температуры (изобарно-изотермический процесс), отнесенные к числу моль взаимодействующих веществ, соответствующих уравнению реакции, называются тепловыми эффектами реакций. Раздел химической термодинамики, изучающей тепловые эффекты реакций, называется *термохимией*.

Тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа (стандартные условия), называют *стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества* и обозначают  $\Delta_f H^\circ$ . Эти величины для нескольких тысяч веществ определены и сведены в справочники. Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю.

Термохимические расчеты проводят, используя термохимические уравнения, т. е. уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта  $\Delta H^\circ_{298}$  и агрегатного состояния всех веществ, например:



Тепловой эффект химической реакции (изменение энтальпии)  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ К})$  может быть рассчитан по первому следствию из закона Гесса как разность между суммой стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H^\circ_{298}$  продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов этих веществ в уравнении реакции. Так, для реакции:



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= \sum \Delta_f H^\circ_{298}(\text{продуктов реакции}) - \sum \Delta_f H^\circ_{298}(\text{исходных в-в}) = \\ &= [c \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(C) + d \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(D)] - [a \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(A) + b \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(B)]. \quad (3.1) \end{aligned}$$

Растворение кристаллических солей представляет собой сложный физико-химический процесс, зависящий от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и концентрации раствора.

При растворении соли в воде протекают два основных процесса: *эндотермический* — связанный с разрушением кристаллической

решетки соли молекулами воды, и *экзотермический* — обусловленный химическим взаимодействием частиц растворенного вещества (молекул, ионов) с молекулами воды и образованием гидратированных частиц.

**В зависимости от того, энергетический эффект какого процесса преобладает по абсолютной величине при растворении соли в воде, раствор будет охлаждаться или разогреваться.**

Теплота растворения соли ( $\Delta_{\text{раст.}}H^{\circ}$ ) представляет собой алгебраическую сумму энтальпий разрушения кристаллической решетки соли молекулами растворителя ( $\Delta_{\text{разр. кр. реш.}}H^{\circ}$ ) и энтальпий образования гидратированных частиц — гидратации ( $\Delta_{\text{гидр.}}H^{\circ}$ ):

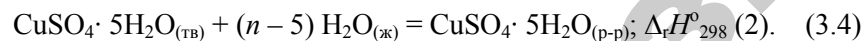
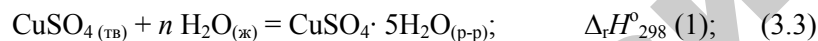
$$\Delta_{\text{раст.}}H^{\circ} = \Delta_{\text{разр. кр. реш.}}H^{\circ} + \Delta_{\text{гидр.}}H^{\circ}. \quad (3.2)$$

Количественно процесс растворения солей оценивается стандартной теплотой растворения  $\Delta_{\text{раст.}}H^{\circ}_{298}$  — изменением энтальпии при растворении одного моля соли в большом количестве молей растворителя.

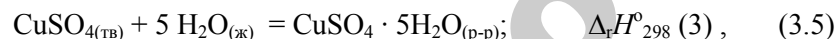
Теплотой гидратообразования называется количество тепла, которое выделяется при образования одного моля твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Теплоту образования кристаллогидратов непосредственно опытным путем определить невозможно. Ее находят расчетным путем, используя закон Гесса, по калориметрическим данным теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

Установим связь между теплотой образования кристаллогидрата сульфата меди и теплотами растворения безводного  $\text{CuSO}_4$  и кристаллогидрата сульфата меди:



Вычитая из первого уравнения (3.3) второе (3.4), получим уравнение:



тогда

$$\Delta_r H^{\circ}_{298}(3) = \Delta_r H^{\circ}_{298} (1) - \Delta_r H^{\circ}_{298}(2). \quad (3.6)$$

Измерив опытным путем  $\Delta_r H^{\circ}_{298} (1)$  и  $\Delta_r H^{\circ}_{298} (2)$ , можно рассчитать теплоту гидратообразования сульфата меди (II).

## Экспериментальная часть

### Опыт 1. Определение теплоты растворения соли

#### Выполнение опыта

Получить соль, записать в отчет массу соли  $m_{\text{соли}}$  и массу стеклянных частей прибора  $m_{\text{ст.}}$  (указана на штативе калориметра).

Работа проводится на приборе калориметре, схема которого изображена на рисунке 3.1. На металлическом основании (5) калориметра установлена стойка (1) с кронштейнами для крепления термометра и электродвигателя мешалки (3).

Основными частями калориметра являются три емкости (4) — стаканы, вставленные один в другой. Внутренний стакан предназначен для растворения соли, два других — для термоизоляции. В крышке калориметра имеются три отверстия: для термометра (2), воронки (6) и мешалки (7).

Отмерить цилиндром и влить через воронку во внутренний стакан калориметра  $200 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, после чего воронку заменить на другую — для сыпучих материалов.

Включить мешалку и произвести 5–6 измерений температуры воды до ее постоянного значения с интервалом 0,5 мин. Продолжая измерение температуры через каждые полминуты, всыпать в воду подготовленную навеску соли и произвести 15–20 измерений температуры. Данные внести в таблицу.

Результаты измерений

| $t, \text{с}$  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|----------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| $t, \text{°C}$ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

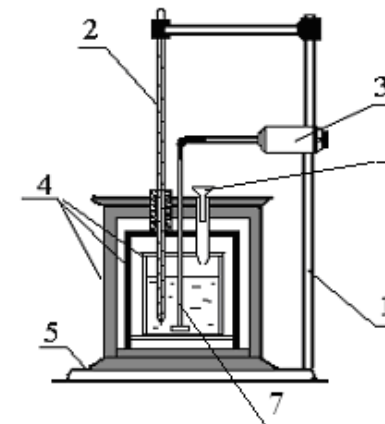


Рисунок 3.1 – Схема калориметра

### Наблюдения и выводы

1. По полученным данным построить график  $t = f(\tau)$ , откладывая на оси абсцисс время  $\tau$  (мин), а на оси ординат температуру  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), например, как на рисунке 3.2а.

**Весь калориметрический процесс делится на три периода:**

- 1) предварительный;
- 2) главный — процесс растворения соли;
- 3) заключительный.

После внесения всех опытных данных при экзотермическом растворении на графике получается кривая АВДЕ, где АВ — предварительный период, ВД — *главный*, ДЕ — заключительный. Время главного периода разделить пополам (точка С). Из точки С восстановить перпендикуляр и произвести экстраполяцию прямолинейных участков АВ и ДЕ на этот перпендикуляр. Отрезок между точками КF, выраженный в градусах, есть изменение температуры  $\Delta t$ , вызванное процессом. Аналогично строится график при эндотермическом растворении соли (рисунок 3.2 б).

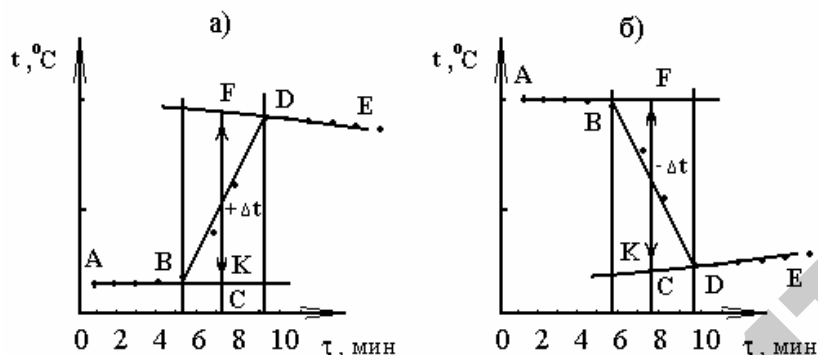


Рисунок 3.2 — Графический метод определения изменения температуры во время калориметрического опыта:

а — экзотермическое растворение; б — эндотермическое растворение

2. На основании полученных данных рассчитать количество теплоты  $Q$ , выделившейся или поглощенной в калориметре в процессе растворения соли

$$Q = [C_{\text{ст.}} \cdot m_{\text{ст.}} + C_{\text{р-ра}} (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{соли}})] \cdot \Delta t, \quad (3.7)$$

где  $m_{\text{ст.}}$  — масса стеклянных частей прибора, г;

$C_{\text{ст.}}$  — удельная теплоемкость стекла, равная  $0,753 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{K})$ ;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$  — масса воды, г;

$m_{\text{соли}}$  — масса соли, г;

$C_{\text{р-ра}}$  — удельную теплоемкость раствора считать равной  $4,18 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{K})$ ;

$\Delta t$  — изменение температуры при растворении соли.

3. Рассчитать стандартную теплоту растворения соли  $\Delta_{\text{раст.}} H^{\circ}$  ( $298 \text{ K}$ ) по формуле, кДж/моль:

$$\Delta_{\text{раст.}} H_{298}^{\circ} = - \frac{Q \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}} \cdot 1000}; \quad (3.8)$$

где  $M_{\text{соли}}$  — молярная масса соли, г/моль.

4. Полученный результат сравнить с теоретически рассчитанным значением  $\Delta_{\text{раст.}} H^{\circ}_{298}$  соли и рассчитать абсолютную и относительную ошибку опыта.

### Опыт 2. Определение теплоты гидратообразования сульфата меди (II)

#### Выполнение опыта

По методике, предложенной в опыте 1, определить  $\Delta_r H^{\circ}_{298}$  (1) реакции (3.3) и  $\Delta_r H^{\circ}_{298}$  (2) реакции (3.4) и рассчитать теплоту гидратообразования  $\text{CuSO}_4$ . Для проведения опыта получить две навески: первую —  $7,5 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , вторую —  $4,5 \text{ г}$  безводной соли  $\text{CuSO}_4$ .

Для растворения безводной соли  $\text{CuSO}_4$  отмерить цилиндром  $300 \text{ см}^3$  воды, а для растворения навески  $7,5 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  —  $297 \text{ см}^3$ . Разница в  $3 \text{ г}$  соответствует количеству воды, которое содержится в  $7,5 \text{ г}$  кристаллогидрата.

#### Наблюдения и выводы

Методика расчета теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата аналогична рассмотренной в опыте 1.

Рассчитать теоретическое значение  $\Delta_r H^{\circ}_{298}$  (3) по справочным данным и сравнить его с опытным. Определить относительную ошибку опыта.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ****Цель работы:**

- 1) установить влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции;
- 2) определить влияние концентраций исходных и конечных веществ на смещение равновесия обратимой реакции.

**Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. Какие реакции называются гомогенными и гетерогенными?
2. Что называется скоростью химической реакции и от каких факторов она зависит?
3. Как формулируется и математически записывается закон действия масс для гомогенных реакций?
4. Каковы особенности применения закона действия масс для гетерогенных реакций?
5. Каков физический смысл константы скорости химической реакции и от каких факторов она зависит?
6. Как формулируется и математически записывается правило Вант-Гоффа?
7. Дайте определение температурного коэффициента Вант-Гоффа.
8. Какие молекулы называются активными и что такое энергия активации?
9. Какое состояние химической реакции называется равновесным?
10. Что характеризует константа равновесия и от каких факторов она зависит?
11. Сформулируйте принцип, который определяет направление смещения равновесия химической реакции.

**Теоретическая часть**

Химическая кинетика — учение о скорости химических реакций и равновесии. Знание законов химической кинетики позволяет управлять процессами, имеющими место в самых разнообразных сферах производства: горением топлива, электролитическими реакциями, коррозией металлов, биоорганическими процессами и др.

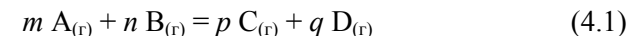
Скорость химической реакции определяется числом взаимодействий в единицу времени в единицу объема (для гомогенных реак-

ций) или на единице поверхности раздела фаз веществ для реакций, протекающих в гетерогенной системе.

Размерность скорости гомогенной реакции — моль/(л·с), гетерогенной — моль/(см<sup>2</sup>·с).

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализатора и т. д. Для реакций с участием твердых веществ скорость реакции зависит также и от степени измельчения, а для газов — от давления.

Скорость реакции, протекающей при постоянной температуре в гомогенной среде, прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов согласно закону действия масс. Так, для реакции, идущей в одну стадию и записанной в общем виде



закон действующих масс имеет следующее выражение:

$$v = k C_A^m \cdot C_B^n, \quad (4.2)$$

где  $v$  — скорость прямой химической реакции;

$k$  — константа скорости реакции;

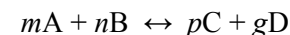
$C_A$  и  $C_B$  — концентрации реагирующих веществ А и В;

$m$  и  $n$  — стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ А и В.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции, поэтому их не включают в уравнение закона действующих масс.

Скорость химической реакции определяется путем изменения концентраций веществ, участвующих в лимитирующей стадии процесса (если реакция протекает в несколько стадий).

**Химическое равновесие** — это такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Для обратимой гомогенной реакции:



константа химического равновесия:

$$K_C = \frac{C_C^p \cdot C_D^g}{C_A^m \cdot C_B^n}. \quad (4.3)$$

В обратимых химических реакциях равновесие устанавливается в тот момент, когда отношение произведения концентраций продуктов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, к произведению концентраций исходных веществ, также возведенных в соответствующие степени, равно некоторой постоянной величине, называемой *константой равновесия*.

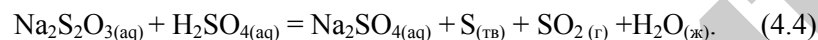
Константа химического равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры. Концентрации реагирующих веществ, при которых устанавливается равновесие, называются *равновесными*. Чем больше значение константы равновесия химической реакции, тем больше выход ее продуктов.

Изменение внешних условий (концентрации, температуры, давления) вызывает смещение химического равновесия и переход в новое равновесное состояние. Направление смещения химического равновесия определяется *принципом Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, произвести какое-либо внешнее воздействие (изменить температуру, давление, концентрацию), то в этой системе самопроизвольно возникают процессы, стремящиеся ослабить произведенное воздействие.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции в гомогенной системе

Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



#### Выполнение опыта

Предварительно сделать качественный опыт: в пробирку налить 5–10 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и добавить 1–2 капли 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдать появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

Приготовить три раствора тиосульфата натрия различной концентрации. Для этого взять три пробирки, (рисунок 4.1) в первую внести 4 капли 1 н. раствора тиосульфата натрия и 8 капель воды; во вторую — 8 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 4 капли воды; в третью — 12 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия.

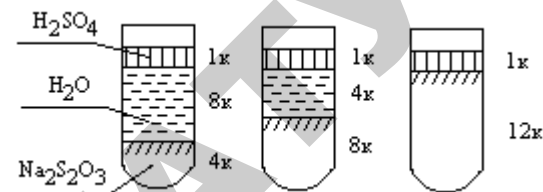


Рисунок 4.1 — Схема проведения опыта

Таким образом, в одинаковых объемах будет содержаться разное число моль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В первую пробирку добавить 1 каплю 2 н. раствора серной кислоты и одновременно замерить время, прошедшее с момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Также добавить по 1 капле 2 н. раствора серной кислоты по очереди во вторую и третью пробирки, замерив время до появления опалесценции. Данные опыта внести в таблицу.

| № пробирки | Объем реагентов $V$ , число капель       |                      |                                | Общий объем раствора, $V_{\text{общ}}$ , число капель | Концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $C$ , моль/л. | Время реакции $\tau$ , с | Скорость реакции $\nu$ , Моль/(л·с) |
|------------|------------------------------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
|            | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1 н. | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 н. |                                                       |                                                                         |                          |                                     |
| 1          | 4                                        | 8                    | 1                              | 13                                                    | 0,25                                                                    |                          |                                     |
| 2          | 8                                        | 4                    | 1                              | 13                                                    | 0,5                                                                     |                          |                                     |
| 3          | 12                                       | —                    | 1                              | 13                                                    | 1                                                                       |                          |                                     |

#### Наблюдения и выводы

- По полученным данным построить график зависимости скорости реакции от концентрации: на оси абсцисс откладывать концентрацию, на оси ординат — скорость реакции.
- Определить скорость реакции в зависимости от концентрации.

#### Опыт 2. Влияние изменения концентраций исходных и конечных веществ на равновесие гомогенной химической реакции

Смещение равновесия обратимой реакции между хлоридом железа (III) и роданидом калия  $\text{KSCN}$ :



#### Выполнение опыта

В четыре пробирки внести по 5–7 капель разбавленного 0,0025 н. раствора хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$  и такое же количество разбавленного раствора роданида калия  $\text{KSCN}$ . Одну пробирку с полу-

ченным раствором сохранить для сравнения результатов опыта (эталон).

В остальные пробирки добавить следующие реактивы: в первую — одну каплю концентрированного раствора роданида калия, во вторую — одну каплю концентрированного раствора хлорида железа (III), в третью — несколько кристалликов хлорида калия KCl (рисунок 4.2).

Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

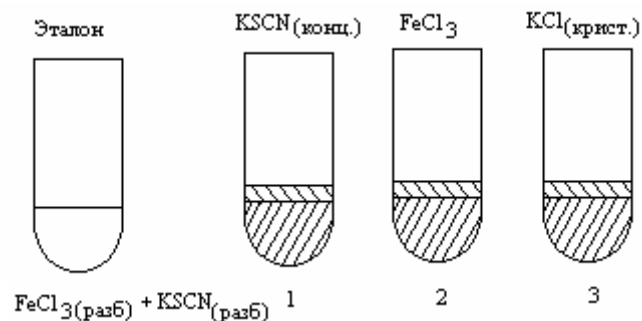


Рисунок 4.2 — Схема опыта

Составить уравнение соответствующей обратимой реакции.

#### Наблюдения и выводы

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе в момент равновесия?

2. Какое вещество придает раствору красную окраску?

3. Как изменяется интенсивность окраски раствора и в каком направлении смещается равновесие данной системы при добавлении:

- концентрированного раствора хлорида железа (III),
- концентрированного раствора роданида калия,
- кристаллов хлорида калия?

4. Проанализируйте смещение равновесия данной реакции, используя принцип Ле Шателье. Сделайте вывод: соответствуют ли теоретические выводы наблюдениям в опыте?

5. Запишите выражение константы равновесия предложенной реакции, укажите ее физический смысл.

## Лабораторная работа № 5

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ АНТИФРИЗА

#### Цель работы:

- 1) определить температуру замерзания антифриза;
- 2) на практике убедиться, что растворы замерзают при температурах ниже, чем температура замерзания чистого растворителя.

#### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что такое антифриз и каким требованиям он должен удовлетворять?
2. Каков состав наиболее распространенного антифриза?
3. На чем основано действие антифризов?
4. Как формулируется и математически записывается криоскопический закон Рауля?
5. Почему раствор закипает при более высокой температуре, а замерзает при более низкой по сравнению с чистым растворителем?

#### Теоретическая часть

Обменные процессы в живых организмах, а также большинство процессов в промышленности и сельском хозяйстве протекают в водных растворах, что предопределяет необходимость знания характеристик и законов, лежащих в основе их описания.

Антифризы (жидкости, замерзающие при отрицательных температурах) применяются в системах охлаждения автомобильных, авиационных и тракторных двигателей при температуре окружающего воздуха от  $-75$  до  $0^{\circ}\text{C}$ .

Они должны удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую теплопроводность, низкую температуру замерзания, не вызывать коррозию металлических деталей в системе охлаждения, быть негорючими, неядовитыми и дешевыми.

Антифризы получают путем растворения в воде некоторых органических веществ (например, этиленгликоля, глицерина, этанола и др.) и антикоррозийных добавок: декстрина (1 г/л), гидроортофосфата ( $2,5\text{--}3,5$  г/л  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Гидроортофосфат защищает от коррозии чугунные, стальные, медные и латунные детали; декстрин — свинцово-оловянные припои, алюминий и медь.

Маркировка антифризов связана с температурой их замерзания. Для зон с умеренным климатом рекомендуется антифриз А-65 и др.

Наиболее распространенным антифризом в настоящее время является водный раствор этиленгликоля  $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$  с соответствующими добавками. Этиленгликоль — бесцветная вязкая жидкость с температурой кипения  $+198^\circ\text{C}$  (при 101,3 кПа), температурой заморозания  $-12^\circ\text{C}$ .

Действие антифризов связано с криоскопическим законом Рауля, согласно которому понижение температуры заморозания (кристаллизации) раствора  $\Delta t_{\text{зам.р.}}$  по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р.}} = K_T \cdot C_m = K_T \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m_s}, \quad (5.1)$$

где  $t_0$  — температура заморозания чистого растворителя (воды);

$t_{\text{зам.р.}}$  — температура заморозания раствора;

$C_m$  — моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг;

$m(X)$  — масса растворенного вещества, г;

$M(X)$  — молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_s$  — масса растворителя (воды), г;

$K_T$  — криоскопическая постоянная (для воды  $K_T = 1,858 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

#### Выполнение опыта

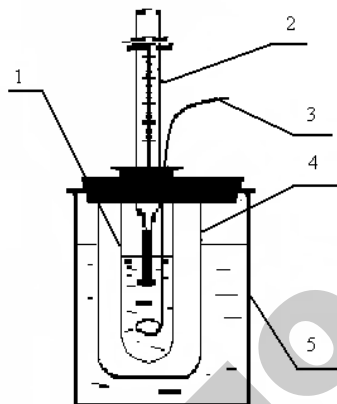


Рисунок 5.1 — Схема криоскопа

Для определения температуры заморозания применяют прибор, называемый криоскопом. Его схема приведена на рисунок 5.1

Прибор состоит из реакционной пробирки (1), куда помещается исследуемый раствор. Пробирка закрывается пробкой, в которую вставляются термометр (2) (с ценой деления  $0,01-0,1^\circ\text{C}$ ) и мешалка (3) — проволоку с кольцом на нижнем конце. Реакционная пробирка с термометром и мешалкой помещается в пробирку-термостат (4) и вставляется в стакан (5) с охлаждающей смесью. В качестве охлаждающей смеси используется раствор хлорида натрия.

Для проведения эксперимента следует достать из прибора пробирку (1), вынуть пробку с термометром (2) и мешалкой (3) и налить в пробирку  $10 \text{ см}^3$  исследуемого раствора. Закрыть пробирку пробкой с термометром и мешалкой и тщательно перемешать раствор. Опустить пробирку с раствором в охлаждающую смесь и, непрерывно помешивая мешалкой раствор, наблюдать за изменением его температуры.

#### Наблюдения и выводы

1. Начиная примерно с  $+4^\circ\text{C}$ , отмечать показания термометра через каждые 10 секунд. Полученные данные занести в таблицу.

#### Температурные данные

| $\tau, \text{с}$    | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| $t, ^\circ\text{C}$ |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |

2. Построить график зависимости изменения температуры раствора от времени — кривую охлаждения (рисунок 5.2 а, б).

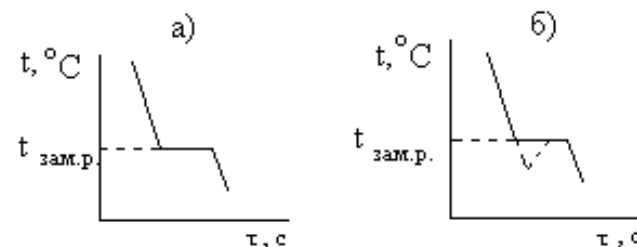


Рисунок 5.2 — Кривая охлаждения

3. Определить по графику температуру заморозания раствора.

4. Используя криоскопический закон Рауля, рассчитать теоретическую температуру заморозания раствора антифриза. Растворенное вещество и его концентрацию называет преподаватель. Температуру заморозания чистой воды (растворителя) принять равной  $0^\circ\text{C}$ .

5. Найти абсолютную и относительную погрешности эксперимента.

## Лабораторная работа № 6

### ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

#### Цель работы:

- 1) приобрести навык составления ионных уравнений в растворах электролитов;
- 2) закрепить знания по классификации и номенклатуре основных классов неорганических соединений.

#### Контрольные вопросы к контрольной работе

1. Какой процесс называется электролитической диссоциацией?
2. Как диссоциируют слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания?
3. В каких случаях реакции в растворах электролитов протекают практически до конца?
4. Какие ионы участвуют в реакциях между растворами электролитов?

#### Теоретическая часть

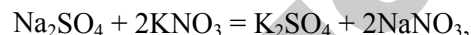
Вещества, состоящие из ионных и сильно полярных молекул, при растворении в воде диссоциируют, образуя ионы. Свободные ионы обуславливают электропроводность раствора. Степенью диссоциации электролита  $\alpha$  называется отношение числа диссоциированных молекул  $n$  к общему числу молекул растворенного вещества  $N$ :

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\% . \quad (6.1)$$

Если исходные вещества и продукты реакции — сильные электролиты ( $\alpha > 30\%$ ), то между ними устанавливается ионное равновесие, не приводящее к образованию в преобладающем количестве какого-либо нового вещества.

Например:

в молекулярном виде

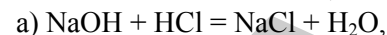


в ионном виде



Равновесие реакции сдвигается вправо, если в результате реакции образуются:

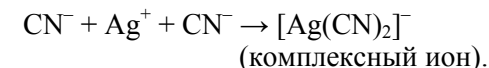
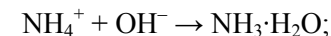
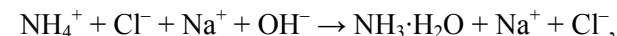
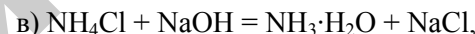
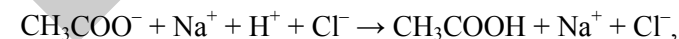
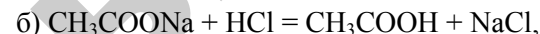
1) слабые электролиты ( $3\% < \alpha < 30\%$ ),



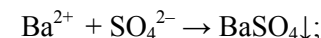
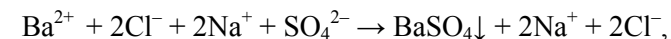
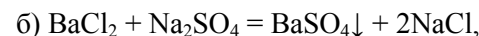
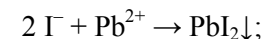
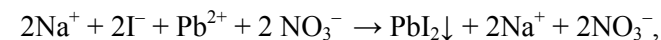
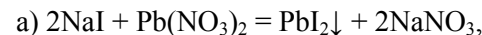
полное ионно-молекулярное уравнение:



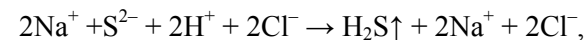
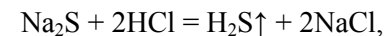
сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



2) малорастворимые вещества (осадки)



3) газообразное вещество





## Экспериментальная часть

### Опыт 1. Получение малорастворимых гидроксидов

#### Выполнение опыта

В одну пробирку налить  $1 \text{ см}^3$  0,5 н. раствора хлорида железа (III) или сульфата железа (III), в другую —  $1 \text{ см}^3$  0,5 н. сульфата меди (II), в третью —  $1 \text{ см}^3$  0,5 н. раствора хлорида аммония. В каждую пробирку по каплям прибавить 2 н. раствор гидроксида натрия или гидроксида калия до появления осадков.

#### Наблюдения и выводы

1. Отметить цвет образовавшихся осадков.
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций. Взаимодействие каких ионов происходит в каждом случае?

### Опыт 2. Получение малорастворимых кислот

#### Выполнение опыта

В пробирку налить  $1 \text{ см}^3$  раствора силиката натрия (силикатный клей) с массовой долей 10%. Добавить несколько капель 1 н. раствора соляной кислоты до образования осадка.

#### Наблюдения и выводы

1. Какая малорастворимая кислота образовалась?
2. Написать молекулярное и ионно-молекулярные уравнения данного процесса. Какие катионы и анионы участвовали в образовании данной кислоты?

### Опыт 3. Образование слабых кислот

#### Выполнение опыта

В две пробирки налить  $1 \text{ см}^3$  0,5 н. раствора карбоната натрия. В третью пробирку внести  $1 \text{ см}^3$  0,5 н. раствора сульфида натрия.

В первую пробирку добавить несколько капель 1 н. раствора соляной кислоты. Наблюдать появление пузырьков газа. Во вторую пробирку — столько же капель 1 н. раствора уксусной кислоты. В третью пробирку — по каплям 1 н. раствор соляной кислоты. Определите по запаху образование слабой кислоты сероводорода.

#### Наблюдения и выводы

1. Что образовалось в каждой из пробирок?
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения данных химических реакций. Какие ионы образовали полученные вещества?

### Опыт 4. Получение малорастворимых солей

#### Выполнение опыта

В две пробирки налить по  $1 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора нитрата свинца, в одну добавить несколько капель 2 н. раствора серной кислоты, во вторую — несколько капель 0,5 н. раствора иодида калия до образования осадков. В третью пробирку налить  $1 \text{ см}^3$  0,1 н. раствора хлорида железа (II) или сульфата железа (II), добавить несколько капель 0,5 н. раствора сульфида натрия до образования осадка.

#### Наблюдения и выводы

1. Отметить цвет образовавшихся осадков.
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.
3. Какие ионы участвовали в их образовании?

### Опыт 5. Гидроксиды и их свойства

#### Выполнение опыта

В четыре пробирки налить по 20 капель следующих 0,5 н. растворов: сульфата цинка, сульфата аммония, сульфата меди и сульфата марганца.

В каждую пробирку добавлять по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия или гидроксида калия до образования осадков.

Каждый из полученных осадков взболтать и разделить на 2 части. На одну часть подействовать 1 н. раствором соляной кислоты, на другую — 2 н. раствором гидроксида натрия или калия (по каплям).

#### Наблюдения и выводы

1. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций образования гидроксидов.
2. Процессы растворения гидроксидов в кислоте и в щелочи выразить молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями реакций.
3. Сделать и записать выводы в форме таблицы.

Химические свойства полученных гидроксидов

| Соль<br>(формула) | Полученный<br>гидроксид<br>(формула) | Растворимость гидроксида |                       | Характер гидроксида<br>(основной, кислотный,<br>амфотерный) |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|
|                   |                                      | в кислоте<br>(да, нет)   | в щелочи<br>(да, нет) |                                                             |
|                   |                                      |                          |                       |                                                             |

## ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:**

- 1) закрепить теоретические знания по химизму гидролиза;
- 2) приобрести навыки определения реакции среды pH экспресс-методом по универсальной индикаторной бумаге и с помощью pH-метра (потенциометра).

**Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. Что называют ионным произведением воды, чему оно равно и от чего зависит?
2. Какой показатель характеризует количественно реакцию среды? Что такое pH?
3. Что называют процессом гидролиза солей?
4. Какие соли подвергаются гидролизу?
5. В каких случаях наблюдается ступенчатый гидролиз? Как он протекает?
6. Каков характер среды при гидролизе по катиону?
7. Какая реакция среды создается в растворе при гидролизе по аниону?
8. Что определяет реакцию среды при гидролизе солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой?
9. Записать формулы констант гидролиза по катиону и аниону.
10. Что такое степень гидролиза и как она рассчитывается?
11. По какой формуле определяется изменение свободной энергии Гиббса реакции гидролиза?
12. Как практически можно определить реакцию среды в результате гидролиза соли?

**Теоретическая часть**

Гидролизом солей называют процесс обменного взаимодействия соли с водой, приводящего к образованию слабого электролита. При этом меняется реакция среды pH. В зависимости от силы кислоты и основания образуемые ими соли делят на четыре типа:

- а) соль образована сильной кислотой и сильным основанием;
- б) соль образована сильной кислотой и слабым основанием;
- в) соль образована слабой кислотой и сильным основанием;
- г) соль образована слабой кислотой и слабым основанием.

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты, гидролизу не подвергаются. Равновесие диссоциации воды не нарушается, и среда таких солей остается нейтральной (pH = 7).

Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием. Например, гидролизу подвергается сульфат меди (II) — соль образована сильной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и слабым основанием Cu(OH)<sub>2</sub>.

Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению

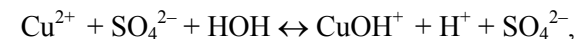


Уравнение гидролиза **по катиону** запишется в виде:

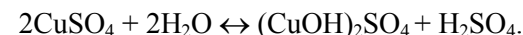
а) сокращенного ионно-молекулярного (по I ступени, если основание двух- и более кислотное)



б) полного ионно-молекулярного уравнения



в) полного молекулярного уравнения



Гидролиз по катиону приводит к связыванию гидроксид-ионов воды и накоплению ионов водорода, образуя кислую среду (pH < 7). Константа гидролиза  $K_{\Gamma}$  равна:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{II}(\text{Cu}(\text{OH})_2)}, \quad (7.1)$$

где  $K_w$  – ионное произведение воды, равное  $10^{-14}$  (моль/л)<sup>2</sup>;

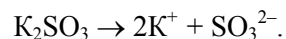
$K_{II}(\text{Cu}(\text{OH})_2)$  – константа диссоциации слабого гидроксида по последней (второй) ступени.

pH раствора можно рассчитать по формуле:

$$\text{pH}_{\Gamma} = -\frac{1}{2} \lg K_{\Gamma} - \frac{1}{2} \lg C, \quad (7.2)$$

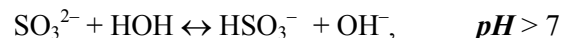
где  $C$  – молярная концентрация соли, моль/л.

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. Например, сульфит калия — соль образована сильным основанием KOH и слабой двухосновной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению

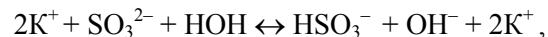


Уравнение гидролиза *по аниону* запишется в виде:

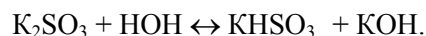
а) сокращенного ионно-молекулярного



б) полного ионно-молекулярного уравнения



в) полного молекулярного уравнения



Гидролиз по аниону приводит к связыванию ионов водорода воды и накоплению гидроксид-ионов, создавая щелочную среду ( $pH > 7$ ). Константа гидролиза равна:

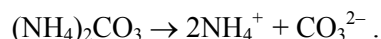
$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{II}(H_2SO_3)}, \quad (7.3)$$

где  $K_{II}(H_2SO_3)$  – константа диссоциации слабой кислоты по последней ступени.  $pOH$  раствора можно рассчитать по формуле

$$pOH = -\frac{1}{2} \lg K_{\Gamma} - \frac{1}{2} \lg C, \quad (7.4)$$

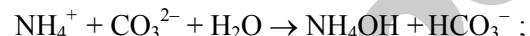
$$pH = 14 - pOH. \quad (7.5)$$

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием. Например, карбонат аммония – соль образована слабым основанием  $NH_3 \cdot HON$  ( $NH_4OH$ ) и слабой двухосновной кислотой  $H_2CO_3$ . Диссоциация молекулы электролита на ионы протекает по уравнению

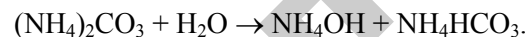


Уравнение гидролиза *по аниону и по катиону* запишется в виде (по первой ступени):

а) полного ионно-молекулярного уравнения



б) полного молекулярного уравнения



$pH$  среды определяется относительной силой кислоты и гидроксида.

Если  $K_{\text{кисл.}} \approx K_{\text{гидр.}}$  — среда нейтральная;  $K_{\text{кисл.}} > K_{\text{гидр.}}$  — среда слабокислая;  $K_{\text{кисл.}} < K_{\text{гидр.}}$  — среда слабощелочная.

В реакцию с водой вступают катионы слабых гидроксидов и анионы слабых кислот. Если эти ионы многозарядны ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$  и др.), то в результате гидролиза образуется гидроксо-катион  $(MeOH)^+$  или гидроанион  $(HR)^-$  (первая ступень гидролиза). Гидролиз солей, как равновесный процесс, характеризуется константой гидролиза  $K_{\Gamma}$  и степенью гидролиза  $h$ . Степень гидролиза есть отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворенных молекул соли. Степень гидролиза рассчитывается из соотношения:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}. \quad (7.6)$$

Глубина протекания процесса определяется природой соли. Степень гидролиза зависит от природы соли, температуры и концентрации раствора.

Знание процессов, протекающих при гидролизе солей, необходимо инженеру сельскохозяйственного профиля в его практической деятельности. Например, при внесении минеральных удобрений в почву может измениться и ее кислотность, которая оказывает большое влияние на развитие растений и почвенных микроорганизмов, на скорость и направленность химических и биохимических процессов в ней.

Установлена связь между урожаем и концентрацией ионов водорода в почве. Картофель дает хороший урожай при  $pH = 5,0 \div 5,5$ , для овса оптимально  $pH = 5,3 \div 5,8$ , а при  $pH = 4,3$  он гибнет. Из кислых почв растения легко поглощают радиоактивный  $Cs-137$  и другие радионуклиды. Реакция среды имеет важное значение в электролитических процессах, при коррозии металлов и др.

### Экспериментальная часть

**Опыт 1. Определение реакции среды в результате гидролиза солей: а) хлорида алюминия; б) карбоната натрия.**

#### Выполнение опыта

Каплю испытуемого 0,5 н. раствора нанести на универсальную индикаторную бумагу. Полученную окраску сравнить со шкалой цветов и установить величину  $pH$ .

### Наблюдения и выводы

1. Результаты исследований занести в таблицу.

| Испытуемый раствор соли | Концентрация | Цвет универсальной индикаторной бумаги | Величина pH | Концентрация, моль/л |            |
|-------------------------|--------------|----------------------------------------|-------------|----------------------|------------|
|                         |              |                                        |             | $C_{H^+}$            | $C_{OH^-}$ |
| $AlCl_3$                | 0,5 н.       |                                        |             |                      |            |
| $Na_2CO_3$              | 0,5 н.       |                                        |             |                      |            |

2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные (полное и сокращенное) уравнения реакций гидролиза данных солей по первой степени.

3. Назвать полученные при гидролизе (по I степени) вещества.

### Опыт 2. Совместный гидролиз двух солей

#### Выполнение опыта

В пробирку внести 6–8 капель 0,5 н. раствора карбоната натрия, добавить столько же 0,5 н. раствора хлорида алюминия.

#### Наблюдения и выводы

1. Отметить выделение пузырьков газа и выпадение осадка.
2. Написать молекулярное и ионные уравнения совместного гидролиза.
3. Что происходит при растворении в воде солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой?
4. Почему в таблице растворимостей напротив таких солей ( $CuS$ ) стоит прочерк?
5. Определить реакцию среды, используя константы диссоциации, образовавшихся слабых электролитов:

$$K_{II}(H_2CO_3) = 4,7 \cdot 10^{-11}; K_{III}(Al(OH)_3) = 1,4 \cdot 10^{-9}.$$

### Опыт 3. Определение реакции среды pH с помощью pH-метра в растворах солей: $NH_4NO_3$ , $Na_3PO_4$ , $KCl$ , являющихся удобрениями

#### Выполнение опыта

В стакан емкостью 50 см<sup>3</sup> налить 40 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора нитрата аммония  $NH_4NO_3$ . Перед определением pH электроды промыть 2–3 раза дистиллированной водой.

Определить по шкале ориентировочное значение pH раствора, а затем перейти на более чувствительный диапазон измерений.

Рассмотреть рисунок 7.1 установки для потенциометрического измерения pH растворов.

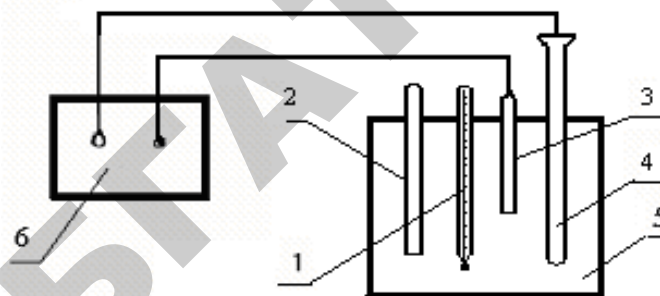


Рисунок 7.1 — Схема установки для потенциометрического определения pH растворов:

- 1 – термометр; 2 – палочка для перемешивания раствора;  
3 – стеклянный электрод; 4 – хлорсеребряный электрод;  
5 – стакан с раствором соли; 6 – pH-метр

Определить таким же способом pH 0,1 н. растворов фосфата натрия  $Na_3PO_4$  и хлорида калия  $KCl$ .

#### Наблюдения и выводы

1. Записать результаты значений pH для исследуемых растворов (оформить в виде таблицы) и сделать вывод о характере реакции среды в растворах данных солей..
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные реакции гидролиза данных солей по I степени. Назвать полученные при гидролизе вещества.
3. Рассчитать абсолютную и относительную ошибки, используя рассчитанные и экспериментально измеренные значения pH.
4. Какую из данных солей можно вносить для нейтрализации кислой почвы?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

## Цель работы:

- 1) определить общую и временную жесткость исследуемой воды;
- 2) закрепить знания по способам умягчения воды.

## Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Дайте определение понятия жесткости воды.
2. Какой бывает жесткость воды и какими солями она обусловлена?
3. Почему жесткую воду нельзя применять для генерации пара на тепловых и атомных электростанциях?
4. Какие методы применяют для умягчения жесткой воды?
5. Каким методом можно определить общую жесткость воды? В чем суть данного метода?
6. Как определяются жесткость карбонатная и некарбонатная?

## Теоретическая часть

Жесткость воды — один из технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества воды. Различают жесткость **карбонатную** (временную)  $J_k$ , обусловленную содержанием в воде гидрокарбонатов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , и **некарбонатную** (постоянную) жесткость  $J_n$ , которая определяется присутствием в природной воде сульфатов и хлоридов кальция и магния  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ .

**Общая жесткость воды  $J_o$**  равна сумме карбонатной и некарбонатной жесткости:

$$J_o = J_k + J_n. \quad (8.1)$$

Жесткость воды определяется содержанием миллимоль эквивалентов катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в литре воды (ммоль/л):

$$J_o = \frac{m(\text{Ca}^{2+})}{M_3(\text{Ca}^{2+})V} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{M_3(\text{Mg}^{2+})V}, \quad (8.2)$$

где  $m(\text{Ca}^{2+})$ ,  $m(\text{Mg}^{2+})$  — массы двухзарядных катионов металлов в воде, мг;

$M_3(\text{Ca}^{2+})$ ,  $M_3(\text{Mg}^{2+})$  — молярные массы эквивалентов катионов металлов, мг/ммоль;

$V$  — объем воды в литрах.

По значению жесткости природную воду различают как:

- очень мягкую ( $J_o$  до 1,5 ммоль/л);
- мягкую ( $J_o$  от 1,5 до 4 ммоль/л);
- средней жесткости ( $J_o$  от 4 до 8 ммоль/л);
- жесткую ( $J_o$  от 8 до 12 ммоль/л);
- очень жесткую ( $J_o$  свыше 12 ммоль/л).

Жесткость воды  $J_o$  хозяйственно-питьевых водопроводов не должна превышать 7 ммоль/л.

Вода, содержащая большое количество солей, обуславливающих жесткость, не пригодна для производственных нужд. Применение жесткой воды для питания паровых котлов приводит к образованию накипи на стенках, что уменьшает теплоотдачу и приводит к аварии.

Для умягчения воды применяют следующие методы:

- термический;
- реагентный;
- ионообменный;
- комбинированные.

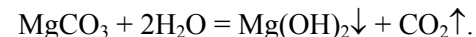
На первом этапе умягчения применяют методы осаждения: термический или реагентный, а на втором этапе для более глубокой очистки — методы ионного обмена. Термический метод основан на нагревании воды до кипения, при этом происходит образование осадка  $\text{CaCO}_3$ :



При наличии в воде гидрокарбоната магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  процесс перехода в осадок при кипячении происходит в несколько стадий: вначале образуется малорастворимый карбонат магния:



Эта соль при продолжительном кипячении подвергается гидролизу с образованием малорастворимого гидроксида магния:



Карбонатная жесткость снижается кипячением, однако полностью ее устранить невозможно.

При умягчении с помощью реагентов вода обрабатывается веществами, связывающими ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в практически нерастворимые вещества.

В качестве реагентов применяют гидроксид кальция (гашеную известь), карбонат натрия (кальцинированная сода), ортофосфат натрия и др.



## Наблюдения и выводы

1. Результаты титрования занести в таблицу.

| Объем трилона Б, пошедший на титрование, см <sup>3</sup> ; V <sub>2</sub> (V <sub>ср.</sub> ) | Молярная концентрация эквивалента трилона Б, в растворе, моль/л; C <sub>э</sub> | Объем исследуемой пробы воды, см <sup>3</sup> ; V <sub>1</sub> | Общая жесткость воды, ммоль/л; Ж <sub>о</sub> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                               |                                                                                 |                                                                |                                               |

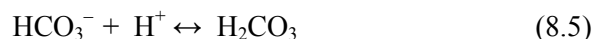
Титрование провести три раза. Результаты титрований должны отличаться друг от друга не более, чем на  $\Delta V = 0,1 \text{ см}^3$ . Рассчитать средний объем V<sub>2</sub> (V<sub>ср.</sub>) трилона Б, пошедший на титрование.

2. Общую жесткость воды рассчитать по формуле (ммоль/л):

$$Ж_о = \frac{V_2 \cdot C_э \cdot 1000}{V_1} \quad (8.4)$$

## Опыт 2. Определение карбонатной (временной) жесткости воды

Определение карбонатной жесткости основано на связывании ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> кислотой в присутствии метилоранжа — кислотно-основного индикатора, изменяющего свою окраску от красной при pH < 3,1 до желтой при pH > 4,4. При титровании реакция нейтрализации:



сопровождается побочной реакцией гидролиза аниона HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>



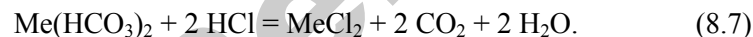
Реакции приводят к изменению характера среды. В точке перехода метиловый оранжевый имеет оранжевую окраску.

Поэтому при условиях Ж<sub>к</sub> > 0 вода имеет щелочную реакцию среды и метиловый оранжевый в ней окрашен в желтый цвет. При титровании 0,1 н. раствором HCl такой воды протекает реакция нейтрализации:



Ионы H<sup>+</sup> нейтрализуют количество ионов OH<sup>-</sup>, эквивалентное концентрации иона HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Молекулярное уравнение реакции при титровании:



Метилоранж в нейтральной среде имеет оранжевую окраску, поэтому титрование следует проводить до появления оранжевой (но не розовой) окраски.

## Выполнение опыта

1. Заполнить бюретку 0,1 н. раствором соляной кислоты, приготовленным из фиксаля.

2. Отмерить 100 см<sup>3</sup> анализируемой воды и перенести ее в коническую колбу емкостью 250–300 см<sup>3</sup>.

3. Добавить к исследуемой пробе воды 2–3 капли метилового оранжевого.

4. Титровать 0,1 н. раствором HCl из бюретки до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проводить не менее трех раз. Результаты титрований должны отличаться друг от друга не более, чем на  $\Delta V = 0,1 \text{ см}^3$ . Рассчитать средний объем V<sub>2</sub> (V<sub>ср.</sub>) соляной кислоты, пошедший на титрование.

## Наблюдения и выводы

1. Результаты титрования записать в таблицу:

| Объем раствора HCl, см <sup>3</sup> ; V <sub>2</sub> (V <sub>ср.</sub> ) | Молярная концентрация эквивалента раствора HCl, моль/л; C <sub>э</sub> | Объем исследуемой пробы воды, см <sup>3</sup> ; V <sub>1</sub> | Временная жесткость, ммоль/л; Ж <sub>к</sub> |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                                                                          |                                                                        |                                                                |                                              |

2. Карбонатную жесткость воды рассчитать по формуле:

$$Ж_к = \frac{V_2 \cdot C \cdot 1000}{V} \quad (8.8)$$

По результатам опытов 1 и 2 рассчитать некарбонатную (постоянную) жесткость воды Ж<sub>н</sub> как разность между общей и карбонатной жесткостью:

$$Ж_н = Ж_о - Ж_к \quad (8.9)$$

3. Рассчитать ошибки определения общей и карбонатной жесткости воды: абсолютную и относительную, используя полученные значения и истинные.

4. На основании проведенных исследований сделать вывод о качестве исследуемой воды.

5. Записать химические реакции умягчения воды, протекающие при использовании различных методов.

6. Рассчитать массу карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, необходимую для умягчения 20 литров воды, некарбонатная жесткость (Ж<sub>н</sub>) которой равна .... (подставить результат испытаний) и обусловлена присутствием хлорида кальция CaCl<sub>2</sub>.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ СВОЙСТВА****Цель работы:**

- 1) закрепить теоретический материал по данной теме;
- 2) получить комплексные соединения и исследовать их свойства.

**Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. Что представляют собой комплексные соединения?
2. Какова структура комплексного соединения?
3. Как называется центральный атом, вокруг которого координируются лиганды?
4. Какая связь осуществляется между комплексообразователем и лигандами?
5. Что называется координационным числом и какие значения оно чаще всего принимает?
6. Какие ионы, молекулы входят во внутреннюю и внешнюю сферы?
7. Какие комплексы различают по знаку электрического заряда?
8. Чем определяется заряд комплексного иона?
9. Опишите поведение комплексных соединений в растворах?
10. Как протекает диссоциации комплексных соединений в растворах?
11. Какова роль и значение комплексных соединений?

**Теоретическая часть**

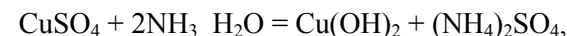
Комплексные или координационные соединения — соединения определенного состава, образующиеся в результате координации ионов или нейтральных молекул атомом или ионом химического элемента. Комплексные соединения состоят из центрального атома (комплексообразователя), вокруг которого координируются лиганды (нейтральные молекулы или анионы), причем число лигандов (координационное число центрального атома) превышает число связей, которые может образовать центральный атом (ион) за счет своих неспаренных электронов.

Центральный ион (атом) с лигандами образует внутреннюю координационную сферу, которую при написании заключают в квадратные скобки. Химическая связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму.

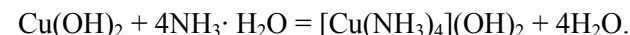
Число лигандов, окружающих ион комплексообразователя, называют координационным числом или координационной валентностью комплексообразователя, которая чаще всего принимает значения 2,4,6,8... Ионы, расположенные на более далеком расстоянии от центрального иона (атома), образуют внешнюю координационную сферу. Так, в комплексном соединении  $K_3[Fe(CN)_6]$  ион  $Fe^{3+}$  — комплексообразователь, ионы  $CN^-$  — лиганды, координационное число — 6,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  — внутренняя сфера,  $3K^+$  — внешняя сфера.

Комплексные ионы могут быть: катионные  $[Co(NH_3)]^{3+}$ , анионные  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , нейтральные  $[Ni(CO)_4]^0$ . Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой заряда комплексообразователя и зарядов всех лигандов:  $[Pt^{2+}(H_2O)^0(NH_3)_2^0OH^-]^+$ .

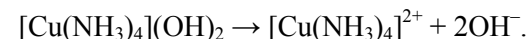
Образование комплексов происходит обычно в водном растворе путем координации лигандов (ионов, молекул) вокруг центрального атома (иона). Например, при смешивании раствора сульфата меди (II) и водного раствора аммиака вначале образуется осадок гидроксида меди (II):



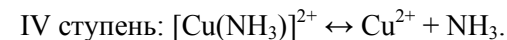
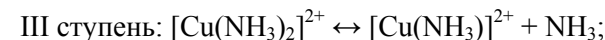
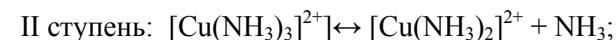
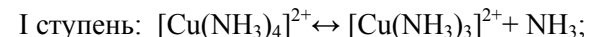
В избытке аммиака он растворяется с образованием окрашенного в ярко-синий цвет аммиачного комплекса меди (II):



Комплексные соединения в растворах диссоциируют как сильные электролиты, например:



Комплексные ионы в растворе диссоциируют ступенчато и обратимо, как слабые электролиты:



Ступенчатая константа образования ( $K_n$ , л/моль) — это константа равновесия какой-либо ступени реакции комплексообразования. Например, для реакции:



константа образования запишется в виде



$$K_n = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]} \quad (10.1)$$

Общая константа образования комплекса ( $\beta_n$ , л/моль) равна отношению:

$$\beta_n = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4} \quad (10.2)$$

Константы образования комплекса являются количественной мерой химической прочности комплекса, мерой склонности комплексообразователя и лигандов образовывать комплексы.

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат многие металлорганические соединения.

Многие комплексные соединения — витамин В<sub>12</sub>, гемоглобин, хлорофилл и другие — играют большую роль в физиологических и биохимических процессах. Комплексные соединения используются для дезактивации (в частности, связывания радионуклидов).

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Свойства аквакомплексов (кристаллогидратов).

##### Разрушение кристаллогидрата при нагревании

##### Выполнение опыта

Поместить в пробирку 1–2 микрошпателя кристаллического хлорида гексааквакобальта (II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  и осторожно нагреть до изменения окраски. Затем охладить пробирку и добавить несколько капель воды до достижения первоначальной краски.

##### Наблюдения и выводы

1. Наблюдать разрушение кристаллогидрата при нагревании. Отметить изменение окраски.

2. Записать уравнение реакции разложения хлорида гексааквакобальта (II), при разложении образуется комплексное соединение тетрахлоридокобальтат (II) кобальта (II)  $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$ .

#### Опыт 2. Получение катионного комплекса

##### Выполнение опыта

Налить в пробирку 5–6 капель 0,5 М раствора сульфата меди (II), после чего добавить по каплям концентрированный раствор аммиака с массовой долей 25%, встряхивая каждый раз пробирку для лучшего перемешивания содержимого.

##### Наблюдения и выводы

1. В ходе опыта обратить внимание на образование осадка при добавлении незначительного количества раствора  $\text{NH}_3$ .

2. Отметить цвет полученного после добавления избытка  $\text{NH}_3$  раствора, обусловленный наличием комплексного иона меди.

3. Зная, что координационное число меди равно четырем, написать формулу полученного комплексного соединения меди (аммиаката). Назвать полученное комплексное соединение.

4. Записать молекулярное и ионные уравнения реакции взаимодействия сульфата меди с раствором аммиака.

5. Составить уравнение электролитической диссоциации полученной комплексной соли и комплексного иона. Записать общую константу образования комплекса.

#### Опыт 3. Получение анионного комплекса (ацидокомплекса)

##### Выполнение опыта

К 3–4 каплям 0,5 М раствора нитрата висмута (III) прибавить по каплям 0,1 М раствор йодида калия. Отметить цвет образовавшегося осадка йодида висмута. Добавить к осадку по каплям йодид калия до его полного растворения. Отметить цвет раствора.

##### Наблюдения и выводы

1. Отметить цвет полученного раствора.

2. Зная, что состав полученного комплексного соединения, выражается эмпирической формулой  $\text{KI} \cdot \text{BiI}_3$ , написать его координационную формулу. Назвать это комплексное соединение.

2. Составить молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия нитрата висмута и йодида калия.

3. Написать уравнение электролитической диссоциации полученного комплексного соединения и комплексного иона. Записать общую константу образования комплекса.

#### Опыт 4. Обменная реакция в растворах комплексных соединений. Взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с сульфатом меди (II)

##### Выполнение опыта

В пробирку к 4–5 каплям 0,5 М раствора сульфата меди (II) добавить такой же объем 0,5 М раствора гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**Наблюдения и выводы**

1. Отметить цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата (II) меди (II).
2. Написать молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции обмена.

**Опыт 5. Сравнение диссоциации двойной и комплексной солей****Выполнение опыта**

В две пробирки налить по 5–6 капель 0,1 М раствора двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора). В одну пробирку к раствору соли Мора добавить 5–6 капель 0,5 М раствора сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (или сульфида калия, или сульфида натрия), во вторую — 0,5 М раствора хлорида бария.

Налить в третью пробирку 5–6 капель 0,5 М раствора гексацианоферрата (II) калия, добавить 5–6 капель 0,5 М раствора сульфида аммония.

**Наблюдения и выводы**

1. Какие вещества выпадают в осадок при добавлении к соли Мора соответствующих солей?
2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения их образования. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции?
3. Учитывая результаты опыта, написать уравнение электролитической диссоциации соли Мора.
4. Имеются ли в растворе комплексной соли гексацианоферрата (II) калия ионы железа (II)? Сделать вывод на основании наблюдения за появлением осадка сульфида железа (II)  $\text{FeS}$ .
5. Записать уравнение электролитической диссоциации комплексной соли.

**ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ****Цель работы:**

- 1) закрепить теоретические знания по данной теме;
- 2) получить дисперсные системы и коллоидный раствор. Исследовать свойства полученных дисперсных систем и коллоидного раствора.

**Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. Как классифицируются гетерогенные дисперсные системы (ГДС) по степени дисперсности?
2. Что такое суспензия и эмульсия и где они находят применение?
3. Какие вещества применяются в качестве стабилизаторов суспензий и эмульсий?
4. Что представляют собой прямая и обратная эмульсии?
5. Чем отличаются коллоидные системы от истинных растворов?
6. Какова роль и значение золей?
7. Какими методами можно получить коллоидные растворы?
8. Из чего состоит и как называются составные части мицеллы?
9. Что такое электрокинетический потенциал и что он определяет?
10. Какой процесс называется коагуляцией, чем она вызывается и что такое пептизация?
11. Что такое порог коагуляции и как влияет на его величину заряд иона-коагулянта?

**Теоретическая часть**

Для инженеров, работающих в сельском хозяйстве, особый интерес представляют коллоиды почвы, определяющие ее агрофизические и технологические свойства. Размер, форма частиц почвы и их природа определяют водопроницаемость и поглонительную способность почвы, которые в свою очередь влияют на урожайность.

Количество коллоидных частиц в почвах неодинаково: в тяжелых глинистых почвах — до 50 % от массы почвы, в суглинистых — до 30 %, в песчаных — до 3%, поэтому их способность адсорбировать из окружающей среды газы, жидкости, ионы ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др.) разная. Важнейшие свойства почвы зависят от соотношения адсорбированных катионов. Благодаря коллоидам, почвы обладают буферным действием — способностью сохра-

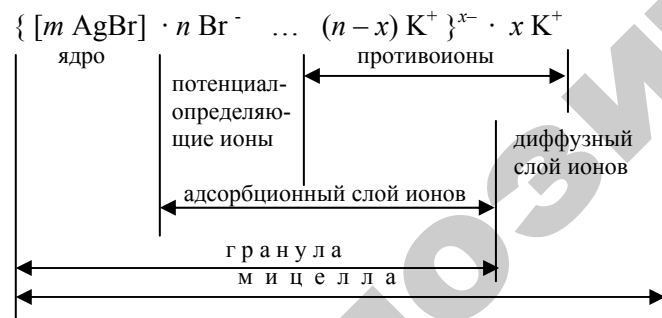
нять постоянство pH почвенного раствора при внесении удобрений, известковании и гипсовании. В сельском хозяйстве применяют суспензии пестицидов, инсектицидов, фунгицидов.

Дисперсными системами являются консистентные смазки, лаки, краски, смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), шлифовальные пасты. Знания о стабилизации дисперсных систем поверхностно-активными веществами (ПАВ) позволяют понять многие технологические процессы, например: обработка и переработка молока (эмульсия), приготовление масла; обезжиривание, удаление грязи; смачивание различных поверхностей и т. д.

Важно знать свойство коллоидных частиц — коагуляцию — слипание, так как очистка воды и многих растворов осуществляется методом коагулирования (под действием электролита) или электрокоагуляции (под действием электрического тока). Процесс обратный коагуляции — пептизация, т. е. превращение рыхлых осадков в коллоидные растворы. Моющее свойство мыла связано с данным процессом. Молекулы мыла адсорбируются частицами грязи, сообщают им заряд и переводят их в коллоидный раствор — золь, удаляя с поверхности.

Согласно мицеллярной теории, разработанной П.П. Веймарном, А.В. Думанским, Н.П. Песковым и др., коллоидный раствор (золь) состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости.

Строение мицеллы можно рассмотреть на примере бромида серебра, золь которого получается конденсационным методом при взаимодействии разбавленных растворов бромида калия (в избытке) и нитрата серебра:



**Ядро** мицеллы нейтрально и состоит из  $m$  молекул бромида серебра. На поверхности ядра адсорбируются  $n$  ионов  $\text{Br}^-$ , которые являются **потенциалопределяющими**, так как обуславливают заряд гранулы. При формировании мицеллы на ядре, согласно пра-

вилу Пескова-Фаянса, адсорбируются потенциалопределяющие ионы, которые имеют общие с ядром ионы или ионные группировки. Адсорбированные потенциалопределяющие ионы притягивают из раствора ионы противоположного знака (**противоионы**), имеющиеся в избытке (в данном случае ионы  $\text{K}^+$ ). Адсорбированные ионы  $n \text{ Br}^-$  вместе с  $(n-x)$  противоионами  $\text{K}^+$  образуют **адсорбционный слой**. Другая часть противоионов  $x \text{ K}^+$  образуют подвижный **диффузный слой**. Ядро вместе с адсорбционным слоем называется **гранулой**, в данном случае заряженной отрицательно. Гранула вместе с противоионами диффузного слоя называется **мицеллой**, она электронеутральна.

На границе фаза-среда образуется двойной электрический слой, благодаря чему коллоидная частица приобретает электрокинетический потенциал ( $\xi$  — дзета-потенциал).  $\xi$ -потенциал электрически уравнивается диффузным слоем противоионов. Золи практически устойчивы при  $\xi$ -потенциале равном 30 мВ.

Слипание коллоидных частиц называется коагуляцией. Она наступает при  $\xi = 0$ . Коагуляция происходит при прибавлении к золю электролита или другого золь, гранулы которого имеют противоположный заряд, при нагревании. Чаще золи коагулируют под действием электролитов. Количество миллимолей электролита, которое необходимо добавить, чтобы вызвать начало коагуляции 1 литра золь, называется порогом коагуляции ( $\gamma$ ). Чем выше заряд иона электролита, тем сильнее его коагулирующая способность.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Получение грубодисперсной системы (ГДС) мел в воде

##### Выполнение опыта

Налить в пробирку до 1/2 ее объема дистиллированной воды, внести в нее один микрошпатель порошка мела, закрыть отверстие и сильно взболтать.

##### Наблюдения и выводы

1. Наблюдать постепенное расслоение полученной грубодисперсной системы.

2. Заполнить таблицу.

Составные части ГДС

| Название грубодисперсной системы | Дисперсная фаза | Дисперсионная среда |
|----------------------------------|-----------------|---------------------|
|                                  |                 |                     |

## Опыт 2. Получение грубодисперсной системы: масло в воде и ее стабилизация

### Выполнение опыта

В две пробирки до 1/3 их объема налить дистиллированной воды и в каждую внести по 6–8 капель масла. В одну из пробирок добавить 6–8 капель раствора мыла с массовой долей 1%. Обе пробирки закрыть и сильно встряхнуть.

### Наблюдения и выводы

1. Заполнить таблицу.

Составные части ГДС

| Название грубодисперсной системы | Дисперсная фаза | Дисперсионная среда |
|----------------------------------|-----------------|---------------------|
|                                  |                 |                     |

2. Наблюдать быстрое расслоение системы в одной из пробирок и образование устойчивой системы в другой пробирке.

3. Объяснить действие мыла.

4. Привести схему стабилизации мылом данной грубодисперсной системы.

## Опыт 3. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III) при гидролизе соли железа

### Выполнение опыта

В стакан, емкостью 50 см<sup>3</sup>, налить 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Нагреть воду до кипения. Снять стакан с нагревательного прибора. В приготовленную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно влить 1 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагреть и кипятить в течение 1–2 минут. Сохранить для следующего опыта.

### Наблюдения и выводы

1. Отметить цвет образовавшегося золя гидроксида железа (III).

2. Каким методом был получен данный золь?

3. Написать молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза хлорида железа (III), протекающего при нагревании до образования гидроксида железа (III).

4. Указать ионы, которые должны адсорбироваться на поверхности частиц гидроксида железа (III). Учесть, что процесс гидролиза обратим и часть хлорида железа (III) остается в растворе.

5. Написать формулу мицеллы гидроксида железа (III). Каков знак заряда ее гранулы? Обозначить составные части мицеллы золя гидроксида железа (III).

## Опыт 4. Коагуляция золя гидроксида железа (III) растворами электролитов

### Выполнение опыта

Отмерить в три пробирки одинаковые объемы полученного в опыте 3 золя гидроксида железа (III). В каждую пробирку добавлять по каплям (капли считать): в первую — 0,5 н. раствор хлорида натрия NaCl, во вторую — 0,5 н. раствор сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в третью — 0,5 н. раствор фосфата натрия Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, до помутнения растворов.

Данные записать в таблицу.

Коагулирующее действие иона

| Коагулирующий ион             |  |  |  |
|-------------------------------|--|--|--|
| Количество капель электролита |  |  |  |

### Наблюдения и выводы

1. Объяснить, почему золь гидроксида железа (III) мутнеет при добавлении растворов электролитов? Как называется процесс?

2. Учитывая знак заряда гранулы золя гидроксида железа (III), указать те ионы, которые вызвали коагуляцию (заполнить таблицу).

3. Какой из этих ионов проявил наибольшую коагулирующую способность? Чем это объясняется?

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)

### Цель работы:

- 1) изучить основные типы окислительно-восстановительных реакций;
- 2) сформировать четкое представление о процессах окисления и восстановления, об окислителе и восстановителе.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными (ОВР)?
2. В чем заключается сущность процессов окисления и восстановления?
3. Какие вещества называются окислителями и какие восстановителями?
4. Может ли одно и то же вещество быть окислителем и восстановителем?

### Теоретическая часть

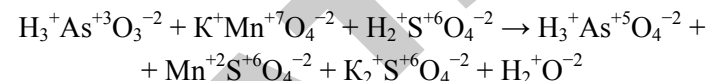
**Окислительно-восстановительными реакциями** называют процессы, которые сопровождаются изменением степеней окисления атомов или ионов. **Степень окисления** — условный заряд атома в соединении, вычисленный из предположения, что все связи в соединении носят чистый ионный характер. **Окислитель** — вещество, которое принимают электроны, **восстановитель** — вещество, которое отдает электроны. **Окисление** — процесс отдачи электронов. **Восстановление** — процесс присоединения электронов. Для определения и расстановки коэффициентов в ОВР существует несколько способов. Одним из них является метод электронного баланса. Сущность данного метода в следующем:

*общее количество электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему количеству электронов, принятых окислителем.*

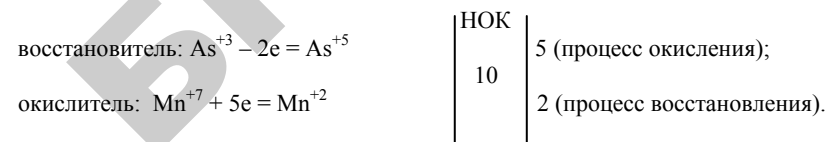
Применим данный метод для расстановки коэффициентов в уравнении реакции:



Напишем схему окислительно-восстановительной реакции, расставив степени окисления над всеми элементами:

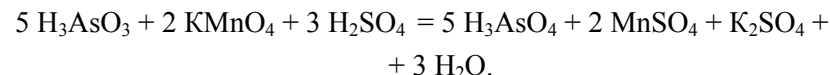


Из уравнения следует, что степень окисления мышьяка до реакции была +3, а после реакции стала +5; степень окисления марганца изменилась с +7 до +2. Отражаем это изменение степеней окисления в электронных уравнениях:



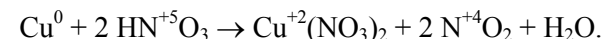
Найдя наименьшее общее кратное (НОК) между числами 2 и 5, определяем, что молекул восстановителя должно быть 5, а молекул окислителя 2, т. е. находим соответствующие коэффициенты в уравнении реакции перед восстановителем, окислителем и продуктами окисления и восстановления.

Уравнение будет иметь вид:

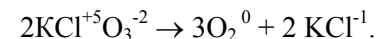


Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные, самоокисления — самовосстановления (диспропорционирования).

**Межмолекулярными** называются реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав различных молекул:



**Внутримолекулярные** окислительно-восстановительные реакции — реакции, в которых и окислитель, и восстановитель, являясь различными элементами, входят в состав одной молекулы:



Реакции **самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)** — реакции, в которых и окислитель, и восстановитель являются атомами одного и того же элемента в одной и той же молекуле:



Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе процессов превращения химической энергии в электрическую, а также в процессах, вызываемых протеканием электрического тока через растворы или расплавы электролитов (проводники второго рода). Это гальванические и топливные элементы, аккумуляторы, гальванопластика и гальваностегия; электрохимические методы обработки (ЭХО) и рафинирования металлов; синтез важнейших химических продуктов и др.

Многие биохимические процессы также являются окислительно-восстановительными: дыхание животных и человека; усвоение углекислого газа и выделение кислорода растениями; обмен веществ и ряд других биологических процессов.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия $\text{KMnO}_4$

Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  (ион  $\text{MnO}_4^-$ ) является сильным окислителем, окисляя другие вещества, он восстанавливается (таблица 11.1).

Таблица 11.1 — Окислительная способность  $\text{KMnO}_4$

|   | Соединение      | Степень окисления | Среда                                       | Продукты восстановления |                                        |
|---|-----------------|-------------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|
|   |                 |                   |                                             | Степень окисления       | Соединение                             |
| 1 | $\text{KMnO}_4$ | $\text{Mn}^{+7}$  | Кислая                                      | $\text{Mn}^{+2}$        | $\text{Mn}^{+2}\text{A}^-$<br>(бесцв.) |
| 2 | $\text{KMnO}_4$ | $\text{Mn}^{+7}$  | Сильнощелочная                              | $\text{Mn}^{+6}$        | $\text{K}_2\text{MnO}_4$<br>(зел. цв.) |
| 3 | $\text{KMnO}_4$ | $\text{Mn}^{+7}$  | Нейтральная<br>Слабощелочная<br>Слабокислая | $\text{Mn}^{+4}$        | $\text{MnO}_2$<br>(бур. цв.)           |

#### Выполнение опыта

В три пробирки налить 3–4 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ .

В одну пробирку добавить 2–3 см<sup>3</sup> 2 н. раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , во вторую — такое же количество 2 н. раствора гидроксида калия  $\text{KOH}$ , в третью — столько же воды. Затем в каждую пробирку добавить по несколько кристалликов сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

#### Наблюдения и выводы

Через несколько секунд отметить изменения, произошедшие в каждой пробирке.

1. Написать уравнения реакций, используя данные таблицы.
2. Для каждой реакции составить электронные уравнения (метод электронного баланса) и расставить коэффициенты в уравнениях реакций.
3. Указать окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

#### Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства азотистой кислоты и ее солей

Ряд химических веществ, в зависимости от того, с чем они реагируют, проявляют либо окислительные, либо восстановительные свойства. Таким веществом является азотистая кислота  $\text{HNO}_2$  и ее соли, например,  $\text{NaNO}_2$  — нитрит натрия.

#### Выполнение опыта

В первую пробирку налить 1–2 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора нитрита натрия, подкислить его 0,2 н. раствором серной кислоты –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2–3 капли) и добавить 5–6 капель 0,1 н. раствора иодида калия –  $\text{KI}$ . Во вторую пробирку налить 5–6 капель перманганата калия –  $\text{KMnO}_4$ , подкислить его 0,2 н. раствором серной кислоты (2–3 капли) и добавить 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия.

#### Наблюдения и выводы

*В первой пробирке наблюдать выделение свободного йода (окраска).*

1. Написать уравнение реакции в молекулярной форме, учитывая, что восстановление нитрита натрия происходит до  $\text{NO}$ .
2. Расставить коэффициенты методом электронного баланса, составив электронные уравнения.
3. Сделать вывод: окислителем или восстановителем является нитрит натрия?  
*Во второй пробирке наблюдать обесцвечивание перманганата калия.*
4. Написать молекулярное уравнение ОВР, составив электронные уравнения (метод электронного баланса). Расставить коэффициенты в уравнении реакции.
5. Сделать вывод: окислителем или восстановителем является нитрит натрия?
6. Объяснить, почему нитрит натрия способен быть окислителем и восстановителем.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ

### Цель работы:

- 1) измерить потенциалы металлических электродов в растворах его соли с разной концентрацией;
- 2) рассчитать теоретическое значение потенциалов металлических электродов в растворах его соли с различной концентрацией;
- 3) найти абсолютную и относительную погрешности эксперимента.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Объяснить возникновение скачка потенциала на границе раздела металл–раствор электролита.
2. Что называется абсолютным скачком потенциала и как он обозначается?
3. Какие факторы влияют на его величину и можно ли измерить его абсолютное значение?
4. Как определяется стандартный электродный потенциал металла и как он обозначается?
5. Как вычисляется потенциал металла в растворе его соли с концентрацией, отличной от стандартной?

### Теоретическая часть

При погружении металла в раствор своей соли на границе металл–раствор электролита возникает двойной электрический слой, который в равновесных условиях остается постоянным. Полный скачок потенциала на границе электрода с раствором обозначают буквой  $\varphi_a$  и называют абсолютным скачком потенциала. Скачок электрического потенциала между электродом, на котором происходит окислительно-восстановительная реакция, и раствором, устанавливающийся при равенстве скоростей прямой и обратной реакций, называется **равновесным** потенциалом электрода в данном растворе. Абсолютные значения потенциалов металлов  $\varphi_a$  до сих пор определить не удалось, поэтому при их характеристике пользуются относительными значениями. Для возможности сопоставления значений равновесных потенциалов различных электродов условились измерять их относительно потенциала равновесного водородного электрода в стандартных условиях ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 101325 \text{ Па}$ ),

### Опыт 3. Окислительные свойства дихромата калия

Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  является сильным окислителем. В кислой среде хром (VI) восстанавливается до катионов  $\text{Cr}^{3+}$ . В смеси с концентрированной серной кислотой он носит название хромовой смеси.

### Выполнение опыта

В пробирку налить 5–6 капель 0,5 н. раствора дихромата калия, подкислить его 0,2 н. раствором серной кислоты (2–3 капли) и добавить 10–20 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия. Полученную смесь слабо нагреть, соблюдая правила предосторожности.

### Наблюдения и выводы

Наблюдать изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемое явление

1. Написать уравнение реакции в молекулярном виде.
2. Составить электронные уравнения (метод электронного баланса). Расставить коэффициенты в молекулярном уравнении реакции.
3. Указать окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

потенциал которого был принят равным нулю. В качестве электрода, с потенциалом которого сравнивают потенциалы металлов, принят **нормальный (стандартный) водородный электрод**. Он представляет собой насыщенную водородом платиновую пластину, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л. Разность потенциалов металла, погруженного в раствор соли с концентрацией 1 моль/л, и потенциалом нормального водородного электрода называется **нормальным (стандартным) электродным потенциалом данного металла и обозначается  $\varphi^0$** . Значения стандартных электродных потенциалов различных электродов сведены в таблицы и приведены в справочной литературе.

Часто в качестве электрода сравнения применяют также хлорсеребряный электрод, потенциал которого по отношению к водородному электроду составляет  $\varphi_{х.с.} = 0,2$  В. Этот электрод сравнения удобен в работе.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Измерение потенциалов металлических электродов при разной концентрациях раствора их солей

##### Выполнение опыта

Ознакомиться с работой измерительного прибора (иономера, рН-метра или вольтметра). Кнопки «анионы-катионы» (« $mV$ ») и интервалы «4-1...19» должны быть нажаты. Для определения потенциала электрода следует собрать гальваническую цепь по схеме (рисунок 12.1):

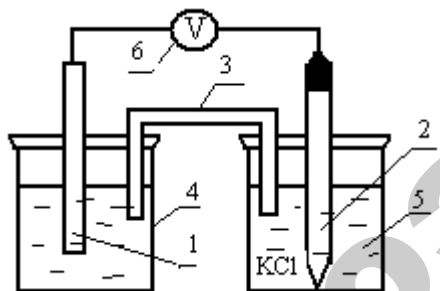


Рисунок 12.1 — Схема для измерения потенциалов:

- 1 – исследуемый электрод; 2 – хлорсеребряный электрод сравнения;  
3 – электролитический ключ; 4 – стакан с раствором электролита ( $\text{CuSO}_4$  или  $\text{ZnSO}_4$ ); 5 – стакан с раствором  $\text{KCl}$ ; 6 – измерительный прибор (рН-метр, ионметр, вольтметр)

Исследуемый электрод в растворе электролита с помощью проводника подключить к гнезду «Изм.» иономера или «Пл» рН-метра; хлорсеребряный электрод подключить к гнезду «ВСП» прибора.

Соединить 2 полуэлемента электролитическим ключом; переключатель «род работы» установить в положение «V»; переключатель «диапазон измерений» в положение «1...19»; замерить значение потенциала.

1.1. Измерить потенциалы медного электрода в растворах  $\text{CuSO}_4$  (моль/л): 0,0001, 001, 0,01, 0,1.

1.2. Измерить потенциалы цинкового электрода в растворах сульфата цинка  $\text{ZnSO}_4$  (моль/л): 0,001, 0,005, 0,01, 0,1, 1.

Пересчитать измеренные потенциалы на водородную шкалу по формуле:

$$\varphi_{\text{по в.ш.}} = \varphi_{\text{изм.}} + \varphi_{\text{х.с.}}, \quad (12.1)$$

где  $\varphi_{\text{по в.ш.}}$  — потенциал по водородной шкале, В;

$\varphi_{\text{изм.}}$  — измеренный потенциал, В;

$\varphi_{\text{х.с.}}$  — потенциал хлорсеребряного электрода по водородной шкале, равный 0,2 В.

#### Наблюдения и выводы

1. Результаты измерений занести в таблицу.
2. Рассчитать теоретическое значение равновесного потенциала медного электрода, используя уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}} \quad (12.2)$$

4. Результаты внести в таблицу.
5. Составить электрохимическую схему цепи для измерения потенциалов металлов.

#### Результаты исследований

| Состав раствора (концентрация соли) | $\varphi_{\text{изм.}}$ по х.с. электроду (В) | $\varphi_{\text{изм.}}$ по водород. шкале (В) | $\varphi_{\text{рас.}}$ рассчитанное по уравнению Нернста (В) | Абсолютная ошибка $\varphi_{\text{рас.}} - \varphi_{\text{изм.}}$ |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                                     |                                               |                                               |                                                               |                                                                   |



## РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### Цель работы:

- 1) исследовать восстановительную способность металлов в ряду напряжений металлов;
- 2) собрать цинк-медный гальванический элемент, измерить его напряжение при различных концентрациях солей цинка и меди.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что такое ряд напряжений металлов?
2. Как изменяются восстановительные свойства металлов и окислительные свойства их ионов в ряду напряжений?
3. Что собой представляет гальванический элемент (ГЭ)?
4. Как записывается простейшая электрохимическая схема ГЭ?
5. Какой процесс протекает на катоде во внутренней цепи ГЭ?
6. Какой процесс осуществляется на аноде ГЭ?
7. Чему равна ЭДС гальванического элемента?

### Теоретическая часть

Значение электродного потенциала  $\varphi^{\circ}$  характеризует химическую активность металла — его восстановительную способность.

Характерное свойство всех металлов — способность отдавать валентные электроны, образуя положительно заряженные ионы. Склонность к отдаче электронов у различных металлов неодинакова. Чем легче металл отдает электроны, тем химически он более активен. По химической активности металлы располагаются в ряд, который еще в 1860 году был установлен Н.Н. Бекетовым. В настоящее время его называют **рядом напряжений металлов** (приложение 3).

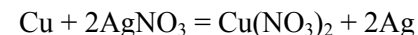
Ряд напряжений, или электрохимический ряд напряжений металлов, включает в себя металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраических величин их стандартных потенциалов. В ряд напряжений металлов помещен также и водород, так как он, подобно металлам, образует положительно заряженные ионы. Слева от водорода (условный нуль) стоят металлы с отрицательными значениями стандартного потенциала  $\varphi^{\circ}$ , справа — у которых он положительный.

Отрицательное значение потенциала металла (для цинка, например,  $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$  В) показывает, что при погружении этого металла в раствор его соли он заряжается более отрицательно, чем стандартный водородный электрод.

Положительное значение потенциала металла (для меди, например,  $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34$  В) показывает, что при погружении его в раствор соли он заряжается менее отрицательно, чем стандартный водородный электрод.

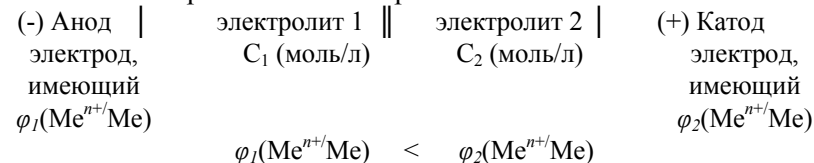
В начале ряда напряжений стоят химически наиболее активные металлы, легко окисляющиеся.

Каждый металл этого ряда способен вытеснить все стоящие за ним металлы из растворов их солей, т. е. восстанавливает ионы последующих металлов в нейтральные атомы, а сам превращается в ионы, например:



Гальванические элементы (ГЭ) — это химические источники тока (ХИТ) одноразового действия. Они состоят из электродов (проводники первого рода), погруженных в растворы или расплавы электролитов (проводники второго рода). В ГЭ энергия химической окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрическую.

### Простейшая электрохимическая схема ГЭ:



Электрохимический процесс занимает важное место на пути превращения химической энергии в электрическую. Электрохимические превращения находят свое воплощение и в других химических источниках тока (топливные элементы, аккумуляторы, пуговичные гальванические элементы). Мощность всех работающих в настоящее время ХИТ соизмерима с мощностью всех электростанций в мире. Они обеспечивают автономное питание радиотехнической и электронной аппаратуры, работают бесшумно, не загрязняют окружающую среду, просты в обслуживании, имеют высокий КПД.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Вытеснение водорода из кислоты металлами

##### Выполнение опыта

В три пробирки налить по 2–3 см<sup>3</sup> 2 н. раствора соляной кислоты HCl и поместить (порознь) по кусочку магния, цинка и меди.

##### Наблюдения и выводы

1. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.
2. Какие из взятых металлов вытесняют водород из разбавленной соляной кислоты?
3. Составить электронные уравнения к ОВР для проведенных реакций.
4. Объяснить различную активность металлов по отношению к кислоте. Разместить металлы в ряд в порядке уменьшения их активности.

#### Опыт 2. Вытеснение одних металлов из растворов их солей другими более активными металлами

##### Выполнение опыта

Налить в две пробирки по 2–3 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора сульфата меди CuSO<sub>4</sub> и опустить в одну из них железную проволоку, в другую — алюминиевую проволоку. Провести аналогичный опыт с 0,1 н. раствором нитрата свинца Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, опустив в одну из пробирок гранулированный цинк, в другую — медную проволоку.

##### Наблюдения и выводы

1. Результаты наблюдений записать в таблицу. Отметить знаком «+» вытеснение металла из раствора его соли и знаком «-» отсутствие вытеснения.

| Металл, опускаемый в раствор соли | Ионы металлов в растворе. |                  |
|-----------------------------------|---------------------------|------------------|
|                                   | Cu <sup>+2</sup>          | Pb <sup>+2</sup> |
| Fe                                |                           |                  |
| Al                                |                           |                  |
| Zn                                |                           |                  |
| Cu                                |                           |                  |

2. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций, составить для них электронные уравнения.

#### Опыт 3. Цинково-медный гальванический элемент

##### Выполнение опыта

Собрать прибор, изображенный на рисунке 13.2. Один из стаканов наполнить 1 М раствором сульфата меди (II) и опустить в него медную пластинку, а второй — 1 М раствором сульфата цинка (II) с концентрацией и опустить в него цинковую пластинку. Пластинки хорошо зачистить наждачной бумагой. Соединить растворы в стаканах электролитическим мостиком, заполненным раствором хлорида калия KCl.

Использовать различные концентрации растворов электролитов: ZnSO<sub>4</sub> (1 М), CuSO<sub>4</sub> (1 М); ZnSO<sub>4</sub> (0,1 М), CuSO<sub>4</sub> (1 М); ZnSO<sub>4</sub> (1 М), CuSO<sub>4</sub> (0,1 М) и другие (по указанию преподавателя).

С помощью вольтметра замерить электродные потенциалы анода и катода, а затем и напряжение ГЭ (метод измерения описан в лабораторной работе № 12 «Определение электродных потенциалов металлов»).

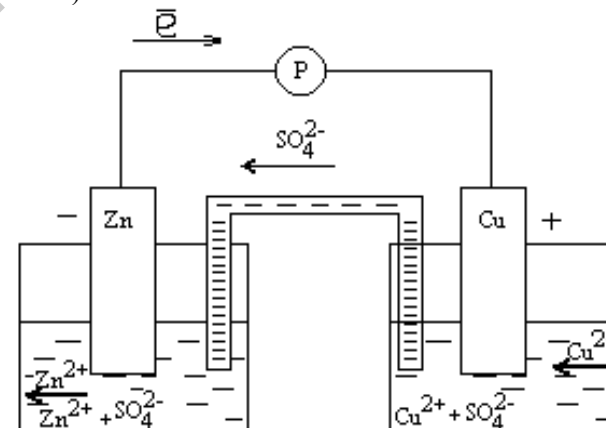


Рисунок 13.2 — Цинково-медный гальванический элемент

##### Наблюдения и выводы

1. Все результаты записать в таблицу.

| $\varphi_{\text{к}}, \text{В}$ |        | $\varphi_{\text{а}}, \text{В}$ |        | $\Delta\varphi, \text{В}$ |        | Абсолютная ошибка                                             |
|--------------------------------|--------|--------------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------------------------------------------|
| изм.                           | рассч. | изм.                           | Рассч. | изм.                      | рассч. |                                                               |
|                                |        |                                |        |                           |        | $\Delta\varphi_{\text{рассч.}} - \Delta\varphi_{\text{изм.}}$ |

2. Пересчитать измеренные потенциалы электродов на водородную шкалу по формуле, В:

$$\varphi_{\text{по в.ш.}} = \varphi_{\text{по х.с.}} + 0,2. \quad (13.1)$$

3. Рассчитать значение электродных потенциалов медного и цинкового электродов по уравнению Нернста (там, где это необходимо).

4. Рассчитать теоретическое значение ЭДС ГЭ по формуле:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}. \quad (13.2)$$

Сравнить с измеренным.

5. Записать электрохимическую схему гальванического элемента; электродные процессы и суммарную реакцию, протекающую при его работе.

## КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

### Цель работы:

- 1) закрепить теоретический материал по данной теме;
- 2) сформировать представление о процессах, происходящих при электрохимической коррозии, и методах защиты от нее;
- 3) определить коррозионную устойчивость стали и эффективность защитных покрытий на ней.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что называется коррозией и что является ее причиной?
2. Как классифицируются процессы коррозии по механизму ее протекания?
3. В чем отличие химической коррозии от электрохимической?
4. По какому механизму протекает коррозия при контакте двух металлов в токопроводящей среде?
5. Какая деполяризация происходит при электрохимической коррозии в нейтральной среде в присутствии кислорода и что является продуктом коррозии металла?
6. Какая деполяризация происходит при электрохимической коррозии в кислой среде в отсутствие кислорода и что является продуктом коррозии металла?
7. Какие показатели используют для оценки скорости коррозии?
8. Какие изоляционные методы защиты металлов от коррозии применяют?
9. В чем суть протекторной защиты металла?
10. В чем отличие катодной защиты (электрозащита) от протекторной?
11. Для чего используется и как осуществляется электродренаж?
12. Что такое ингибиторы и каково их действие?

### Теоретическая часть

**Коррозией металлов** называется самопроизвольный процесс химического разрушения металлов под действием окружающей среды.

Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах. Все коррозионные процессы протекают самопроизвольно с уменьшением свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ).

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию.

Под химической коррозией понимают окисление металла, не сопровождающееся возникновением в системе электрического тока. Процессы окисления и восстановления не разделены друг от друга в пространстве.

Электрохимическая коррозия — разрушение металла в среде электролита в результате реакций электрохимического характера. Эта коррозия обусловлена двумя протекающими раздельно процессами — анодным и катодным.

В практике часто имеют дело с контактом двух различных металлов. При наличии электролита в месте контакта самопроизвольно возникает коррозионный гальванический элемент.

При электрохимической коррозии различают атмосферную коррозию (в нейтральной среде) и коррозию в кислой среде (как в присутствии кислорода, так и в отсутствии кислорода).

Рассмотрим, например, коррозию железа, контактирующего с медью, в различных условиях.

### 1. Атмосферная коррозия в нейтральной среде в присутствии кислорода.

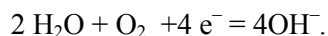
Схема возникающего при этом коррозионного элемента:



Знаки электродов во внешней цепи указывают на меньшее (-) и большее (+) значение величин стандартных электродных потенциалов металлов:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}.$$

На аноде протекает процесс окисления:  $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ ,  
а на катоде — кислородная деполяризация:



Суммарная реакция:  $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Первичным продуктом коррозии является гидроксид железа (II). При атмосферных условиях протекают вторичные процессы, связанные с его окислением до гидроксида железа (III):



который, теряя молекулу воды, превращается в ржавчину:



### 2. Коррозия в нейтральной среде в отсутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



Анодный процесс:  $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ ,

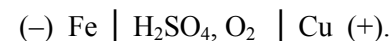
Катодный — водородная деполяризация:  $\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ .

Суммарная реакция:  $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

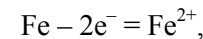
Продуктом коррозии, как и в первом случае, является гидроксид железа (II), который далее превращается в гидроксид железа (III) и далее в ржавчину.

### 3. Коррозия железа в растворе серной кислоты в присутствии кислорода.

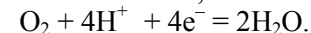
Схема коррозионного гальванического элемента:



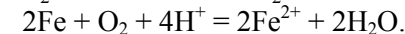
Анодный процесс:



катодный:



Суммарная реакция:



Продуктом коррозии является соль сульфат железа (II)  $\text{FeSO}_4$ .

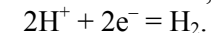
### 4. Коррозия железа в растворе хлороводородной кислоты в отсутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:

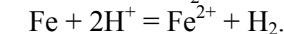


На аноде протекает процесс:  $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ ,

на катоде:



Суммарная реакция:



Продуктом коррозии является соль — хлорид железа (II) —  $\text{FeCl}_2$ .

Для оценки скорости коррозии используют показатели коррозии: весовой, объемный, токовый и глубинный.

**Глубинный показатель коррозии**, мм/год

$$P = \frac{\Delta m \cdot 8,76}{\tau \cdot S \cdot \rho}, \quad (14.1)$$

где  $\Delta m$  — масса металла, разрушенного за время коррозии, г;

$\tau$  — время коррозии, ч;

$S$  — площадь поверхности корродируемого металла,  $\text{м}^2$ ;

$\rho$  — плотность корродируемого металла,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

По величине глубинного показателя коррозии  $P$  можно определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

Таблица 14.1 — Классификация металлов по коррозионной стойкости

| № п/п | Группа стойкости   | Скорость коррозии, мм/год | Балл |
|-------|--------------------|---------------------------|------|
| 1     | Совершенно стойкие | менее 0,001               | 1    |
| 2     | Весьма стойкие     | от 0,001 до 0,005         | 2    |
| 3     | Стойкие            | от 0,005 до 0,01          | 3    |
|       |                    | от 0,01 до 0,05           | 4    |
|       |                    | от 0,05 до 0,1            | 5    |
| 4     | Пониженно стойкие  | от 0,1 до 0,5             | 6    |
|       |                    | от 0,5 до 1,0             | 7    |
| 5     | Мало стойкие       | от 1,0 до 5,0             | 8    |
|       |                    | от 5,0 до 10,0            | 9    |
| 6     | Нестойкое          | свыше 10,0                | 10   |

Знание механизмов различных типов коррозии и мер борьбы с ней является непреложным атрибутом инженера любой специальности. Коррозия приводит не только к потере металла, но и ухудшает его важнейшие технические свойства: прочность, пластичность, электропроводность и др. В результате происходит аварийное разрушение деталей машин и механизмов. Для сельскохозяйственных машин и механизмов характерно сильное взаимодействие металла с агрессивной средой: растворами удобрений и других веществ, соком растений, выделением продуктов жизнедеятельности животных и др.

Поэтому ущерб, наносимый сельскохозяйственной технике и механизмам, особенно велик. Сельское хозяйство занимает 4 место среди всех отраслей народного хозяйства по экономическим потерям в результате коррозии металлов.

Химической коррозии подвергаются детали двигателей внутреннего сгорания, отопительных и нагревательных систем и т. д.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Влияние контакта металлов на скорость коррозионного процесса

##### Выполнение опыта

Налить в пробирку до 1/2 ее объема 1 н. раствора соляной кислоты и опустить в нее гранулированный цинк.

Затем опустить в эту же пробирку медную проволоку, защищенную наждачной бумагой, и привести ее в контакт с цинком.

#### Наблюдения и выводы

1. Наблюдать выделение пузырьков газа с поверхности цинка и по интенсивности выделения газа сделать заключение о скорости реакции (медленно, быстро).

2. Отметить, как влияет контакт металлов на скорость реакции. На каком из металлов при контакте выделяются пузырьки газа?

3. Какой металл является катодом и какой анодом в образовавшейся гальванической паре?

4. Написать электрохимическую схему возникшего коррозионного гальванического элемента и уравнения катодного и анодного процессов.

#### Опыт 2. Влияние ингибитора и стимулятора на скорость разрушения алюминия

Ингибиторы — это вещества, которые при введении их в незначительном количестве в коррозионную среду заметно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава. По механизму тормозящего действия ингибиторы подразделяются на анодные и катодные. Используемый в опыте ингибитор уротропин относится к катодным. Ингибиторы такого вида, адсорбируясь на катодных участках поверхности корродирующего металла, повышают перенапряжение выделение водорода.

##### Выполнение опыта

Налить в три пробирки до 1/2 их объема 0,5 н. раствора сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ . Слегка подкислить растворы, прилив одинаковое количество 5–10 капель 0,2 н. раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Первую пробирку оставить контрольной, во вторую микрошпателем добавить немного кристаллов хлорида натрия  $\text{NaCl}$ , а в третью внести кристаллы уротропина и слегка взболтать растворы.

Одновременно в три пробирки поместить кусочки алюминиевой проволоки.

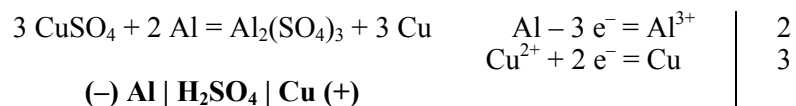
#### Наблюдения и выводы

Об интенсивности разрушения алюминия наблюдать по величине слоя меди, выделившейся на алюминиевой проволоке, и количеству выделяющихся пузырьков газа.

1. Отметить, в какой из пробирок ускоряется течение реакции и в какой замедляется по сравнению с контрольной.

Сделать вывод, какое из веществ является активатором, а какое ингибитором коррозии?

2. Написать уравнения реакций, отражающих работу образовавшегося коррозионного гальванического элемента:



Записать уравнение возможного процесса взаимодействия алюминия с разбавленной серной кислотой, расставить коэффициенты методом электронного баланса.

### Опыт 3. Защитные (анодные и катодные) металлические покрытия

#### Выполнение опыта

Проделать реакцию, которая является *качественной* и позволяет определить в растворе *ионы железа Fe<sup>2+</sup>*. Налить в пробирку 10–20 капель 0,1 н. раствора соли двухвалентного железа (FeCl<sub>2</sub> или FeSO<sub>4</sub>) и добавить одну каплю 0,1 н. раствора гексацианоферрата (III) калия (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] — красная кровяная соль). Наблюдать окрашивание раствора в синий цвет вследствие образования комплексной соли Fe<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

Налить в две пробирки до 1/3 их объема 0,2 н. раствора серной кислоты и добавить по 1 капле 0,1 н. раствора гексацианоферрата (III) калия K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. В одну пробирку опустить кусочек оцинкованного железа, в другую — луженого (покрытого оловом).

#### Наблюдения и выводы

1. В какой пробирке наблюдается синее окрашивание на границе металл–раствор?
2. Какой металл окисляется в каждой пробирке?
3. Написать электрохимические схемы, образовавшихся при коррозии гальванических элементов, и уравнения катодного и анодного процессов для рассматриваемых схем.
4. Какое покрытие является катодным, какое – анодным в рассмотренном опыте?

### Опыт 4. Протекторная защита металлов от коррозии

#### Выполнение опыта

Налить в пробирку до 1/3 ее объема 0,2 н. раствора серной кислоты и добавить 1 каплю 0,1 н. раствора гексацианоферрата (III) калия K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Опустить в пробирку кусочек луженого железа и защищенную наждачной бумагой алюминиевую проволоку, приводя их в контакт.

#### Наблюдения и выводы

1. Объяснить, почему в этом опыте не происходит окрашивания на границе металл–раствор?
2. Пояснить, какой металл окисляется и почему?
3. Как называется данный метод защиты?
4. Составить электрохимическую схему, образовавшегося коррозионного гальванического элемента и записать для него электродные процессы.

### Опыт 5. Определение коррозионной стойкости стали и защитных покрытий на ней

#### Выполнение опыта

Для испытания применяется капельный метод Г.В. Акимова. Данный метод позволяет быстро, на качественном уровне оценить коррозионную стойкость стали различных марок, а также эффективность разных защитных покрытий.

Каплю раствора, содержащего 40 см<sup>3</sup> 0,4 М раствора сульфата меди (II), 20 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора NaCl и 0,8 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора соляной кислоты, нанести на поверхность стали, оцинкованного и луженого железа.

Отметить время до изменения цвета капли от сине-голубого до красного (или черного). Продолжительность времени в минутах, между моментом нанесения капли и изменением ее цвета, служит характеристикой коррозионной стойкости металла и покрытия. Время (5 минут) является показателем хорошей коррозионной устойчивости.

Опыт повторить 2–3 раза.

#### Наблюдения и выводы

1. Результаты испытаний занести в таблицу.

| Исследуемая поверхность | Время, мин. |   |   | Среднее значение, мин. |
|-------------------------|-------------|---|---|------------------------|
|                         | 1           | 2 | 3 |                        |
| Сталь                   |             |   |   |                        |
| Оцинкованное железо     |             |   |   |                        |
| Луженое железо          |             |   |   |                        |

2. Сделать вывод о коррозионной устойчивости металла и его покрытий.
3. Какое покрытие более устойчиво к коррозии?

## ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### Цель работы:

- 1) практически осуществить процесс электролиза водных растворов солей;
- 2) определить выход основного продукта по току.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что называется электролизом и для чего он применяется?
2. Какие процессы происходят на катоде и аноде при электролизе расплавов и растворов солей?
3. При каких условиях начинает протекать электролиз?
4. Как рассчитывается напряжение разложения электролита?
5. Что называется перенапряжением и от чего оно зависит?
6. Каково условие восстановления ионов металлов (катионов) из водных растворов электролитов?
7. Сформулировать правила разрядки катионов в водных растворах в зависимости от их положения в ряду напряжений металлов.
8. Привести правила разрядки анионов на аноде.
9. Как рассчитываются массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе?
10. Дайте определение выхода по току.

### Теоретическая часть

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

При электролизе катод подключается к отрицательному полюсу источника тока и заряжен отрицательно, на нем происходит процесс восстановления (присоединение электронов); анод — к положительному полюсу и заряжен положительно, на нем происходит процесс окисления (отдача электронов).

Электролиз начинает протекать при внешнем напряжении, равном напряжению разложения  $U_p$ . Напряжение разложения электролита рассчитывается как разность равновесных потенциалов выделения веществ на аноде ( $\varphi_A$ ) и катоде ( $\varphi_K$ ):

$$U_p = \varphi_A - \varphi_K. \quad (15.1)$$

При электролизе большую роль играет электродная поляризация, так как при прохождении тока происходит изменение равновесных потенциалов на величину анодной и катодной поляризации, что приводит к изменению потенциалов электродов. Электрохимическую поляризацию, обусловленную замедленностью стадии присоединения или отдачи электрона, называют перенапряжением.

Потенциал выделения вещества на электроде равен сумме окислительно-восстановительного потенциала электродного процесса  $\varphi$  и перенапряжения выделения вещества на электроде  $\eta$ :

$$\varphi_i = \varphi \pm \eta. \quad (15.2)$$

Перенапряжение  $\eta$  — дополнительное напряжение, которое необходимо, чтобы электролиз протекал с достаточной скоростью. Значение катодной деполяризации отрицательно, а анодной — положительно, т. е.  $\eta_K$  — величина отрицательная, а  $\eta_A$  — положительная.

Перенапряжение зависит от вида материала электрода, природы выделяемого вещества, плотности тока (силы тока, приходящейся на единицу поверхности электродов) и других факторов. Перенапряжение выделения твердых веществ относительно невелико и составляет 0,05–0,15 В. Перенапряжение выделения газов на электродах значительно выше. В зависимости от вида материала электрода и плотности тока оно может составлять: для водорода  $\eta = 0,2\text{--}1,4$  В; для кислорода  $\eta = 0,7\text{--}1,4$  В.

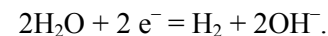
Из уравнения (16.1) следует, что чем меньше потенциал выделения вещества на аноде  $\varphi_A$  и больше потенциал выделения вещества на катоде  $\varphi_K$ , тем при более низком напряжении начинает протекать процесс электролиза.

Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения составляет – (1,2–1,4) В. Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться только катионы тех металлов, для которых  $\varphi_K > - (1,2\text{--}1,4)$  В. Более активные металлы, имеющие меньшее значение электродного потенциала, путем электролиза могут быть получены только из расплавов их солей.

В соответствии с правилами разряда катионов ряд напряжений металлов можно разбить на 3 зоны:

**1 зона:** Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Ti.

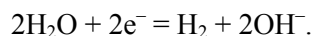
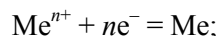
Ионы металлов (катионы) 1 зоны в водных растворах не восстанавливаются. В этом случае катодный процесс имеет вид:



Накопление гидроксид-ионов приводит к возникновению щелочной среды ( $pH > 7$ ) в прикатодном пространстве.

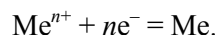
**2 зона:** Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H.

Ионы металлов 2 зоны из водных растворов восстанавливаются одновременно с водородом из молекул воды:



**3 зона:** Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

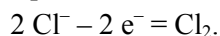
Ионы металлов 3 зоны восстанавливаются на катоде из водных растворов:



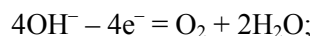
При электролизе на аноде происходит процесс окисления. Чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала аниона, тем меньше напряжение разложения электролита, тем при более низком напряжении начинается окисление аниона.

Реальный электродный потенциал выделения кислорода из водного раствора составляет  $(1,5-1,9)$  В. Поэтому окисление анионов происходит в следующей последовательности (анод – инертный: графитовый, платиновый):

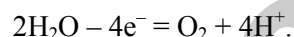
**1 очередь — анионы бескислородных кислот:**  $Cl^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $I^{-}$ ,  $S^{2-}$  и т.д. (кроме  $F^{-}$ ). Например:



**2 очередь — гидроксид-ионы** (щелочная среда,  $pH > 7$ ):



**3 очередь — анионы кислородсодержащих кислот:**  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и т.д., имеющие более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода, и, следовательно, **из водных растворах не окисляются на аноде**. При этом происходит разряд молекул воды:



Накопление ионов водорода обуславливает кислый характер среды в прианодном пространстве ( $pH < 7$ ).

Если анод изготовлен из металла, ионы которого могут образовывать с электролитами растворимую соль, то при электролизе электролита будет происходить окисление самого металла анода, так как электродный потенциал большинства металлов много

меньше, чем окислительно-восстановительный потенциал аниона электролита, находящегося в растворе, и молекул воды. В этом случае имеет место процесс электролиза **с растворимым металлическим анодом**.

Масса вещества, выделяющегося на электродах или подвергшегося превращению в растворе, рассчитывается исходя из **закона Фарадея** по формуле:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{Z \cdot F}, \quad (15.3)$$

где  $m$  — масса вещества, г;

$M$  — молярная масса вещества, г/моль;

$I$  — сила тока при электролизе, А;

$\tau$  — время протекания электролиза, с;

$Z$  — число эквивалентности;

$F$  — постоянная Фарадея  $F=96500$  Кл/моль;  $F=26,8$  А·ч/моль

( $1A \cdot ч = 3600Kл$ ).

Отношение массы вещества, практически выделившейся на катоде или аноде  $m_{\text{практ}}$ , к теоретически возможной  $m_{\text{теор}}$ , рассчитанной по закону Фарадея, называется **выходом по току** (ВТ).

$$BT = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (15.4)$$

Процессы электролиза имеют широкое применение. Рафинированную медь (высокой степени чистоты — 99,99%) получают электролизом раствора  $CuSO_4$  с растворимым анодом. Электролиз широко используется для нанесения металлических покрытий (гальваностегия) с целью защиты металлов от коррозии, сообщения рабочей поверхности металлов необходимых свойств (твердости, износостойкости, электропроводности и т.д.), в ремонтном деле (железнение — нанесение необходимого слоя железа) и др.

Путем электрохимической обработки (ЭХО) производится электрохимическая полировка, заточка, придание нужной формы металлическим изделиям, не поддающимся механической обработке.

Процесс электролиза лежит в основе гальванопластики — способ получения электролитического покрытия в виде точных металлических копий толщиной в несколько миллиметров с неметаллических или металлических образцов.

Путем электролитического разложения воды получают водород, используемый при синтезе различных неорганических и органических веществ. Электролизом водных растворов электролитов полу-



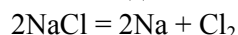
чают щелочи, хлор, кислород, тяжелую воду, пероксиды, ряд органических соединений (электросинтез).

**Электролизом расплавов** получают активные металлы высокой степени чистоты (калий, литий, натрий, кальций, магний, алюминий и др.).

Например, при электролизе расплава NaCl на электродах протекают процессы:



Общее уравнение запишется в виде:



### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Электролиз раствора йодида калия KI

##### Выполнение работы

Электролиз проводят на установке, схематически представленной на рисунке 15.1.

U-образную трубку — электролизер (1) заполнить (на 2 см ниже края) 0,1 н. раствором йодида калия KI, добавить 3–4 капли раствора фенолфталеина (индикатор) в прикатодное пространство. Electroды графитовые (2, 7). Electroд (2), находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, заполненной водой, подключается к отрицательному полюсу (катод) выпрямителя. С помощью уравнительного сосуда (5) заполнить бюретку (4) водой по нижнему мениску до нулевого уровня. Перед началом работы трехходовый кран (3) устанавливают таким образом, чтобы бюретка и электролизер были соединены между собой, но не были связаны с атмосферой.

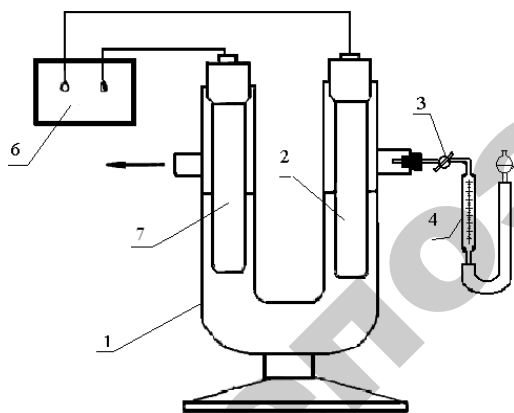


Рисунок 15.1 — Схема установки для электролиза водных растворов

Включить выпрямитель (6) и установить силу тока, равную одному из следующих значений: 0,3; 0,4; 0,5 А. Электролиз проводить в течение 10–15 минут. Измерить время электролиза.

Водород, выделившийся при электролизе на катоде (2), вытесняет из бюретки воду. Уравнительный сосуд при этом надо опускать, и во время опыта стараться держать воду в нем и бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора было близко к атмосферному. По окончании электролиза, когда выделилось 20–40 см<sup>3</sup> газа, отключить электрический ток и определить точный объем газа после того, как электролизер охладится до комнатной температуры. С этой целью выровнять уровни воды в бюретке (4) и уравнительном сосуде (5), а также уровни электролита в обоих коленах электролизера (1), и по бюретке (4) определить объем выделившегося газа.

##### Наблюдения и выводы

1. Результаты измерений записать в следующем порядке:

- сила тока  $I$ , А;
- время электролиза  $\tau$ , с;
- объем выделившегося газа  $V$ , см<sup>3</sup>;
- температура  $t$ , °С;
- атмосферное давление (по барометру)  $P$ , мм рт.ст. (1 мм рт. ст. = 133,3 Па);
- давление насыщенного водяного пара  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  при температуре °С, мм рт.ст. или кПа (взять из таблицы Приложения 7).

2. Привести объем выделившегося газа к нормальным условиям (н.у.) по уравнению:

$$V_0 = \frac{V \cdot (P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273}{(273 + t) \cdot P_0}, \quad (15.5)$$

где  $V$  — объем выделившегося газа, см<sup>3</sup>;

$P$  — атмосферное давление, мм рт. ст. или кПа;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст. или кПа;

$P_0$  — нормальное давление (760 мм рт. ст. или 101,325 кПа).

3. Используя законы электролиза, рассчитать, какой объем газа **должен был** выделиться (теоретический). Расчет проводить по формуле

$$V_{0(\text{теор.})} = \frac{V_{M_2} \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (15.6)$$

где  $V_{0(\text{теор.})}$  — теоретический объем выделившегося газа (см<sup>3</sup>) при н. у., если бы весь ток расходовался на основной процесс;

$V_{Mэ}$  — объем молярной массы эквивалента выделившегося газа, см<sup>3</sup>, для водорода 11200 см<sup>3</sup>;

$I$  — сила тока, А;

$\tau$  — время, с;

$F$  — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль или 96500 А·с/моль.

4. Рассчитать выход выделившегося газа по току, используя формулу:

$$BT = \frac{V_0}{V_{0(\text{теор.})}}, \quad (15.7)$$

5. Отметить и объяснить изменение окраски раствора в прикатодном и прианодном пространствах.

6. Написать схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов. Отметить реакцию среды pH в прикатодном пространстве.

### Опыт 2. Электролиз раствора сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### Выполнение опыта

Заполнить электролизер 0,5 н. раствором сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В прикатодное пространство добавить 3–4 капли фенолфталеина, в прианодное — 3–4 капли метилоранжа (индикаторы). Электроды графитовые. Электрод, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, подключается к положительному полюсу (анод) выпрямителя.

#### Наблюдения и выводы

1. Отметить и объяснить появление окраски в прикатодном и прианодном пространствах.

2. Написать схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов. Какие вещества выделяются на электродах? Как меняется характер среды pH?

### Опыт 3. Электролиз раствора сульфата меди CuSO<sub>4</sub>

#### Выполнение опыта

Заполнить электролизер 0,5 н. раствором сульфата меди CuSO<sub>4</sub>. Электроды графитовые. Электрод, находящийся в пространстве электролизера, соединенного с бюреткой, подключается к отрицательному полюсу (катод) выпрямителя.

#### Наблюдения и выводы

1. Рассчитать массу выделившейся меди на катоде.

2. Записать схему электролиза: уравнения катодного и анодного процессов.

## НАНЕСЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

### Цель работы:

- 1) получить металлическое защитное покрытие на стальной пластине;
- 2) рассчитать массу выделившейся на катоде меди.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Что такое электролиз с растворимым анодом и для чего он используется?
2. Какие процессы протекают на электродах при электролизе с металлическим (растворимым) электродом?
3. Для чего и как наносят гальванические покрытия?
4. Каким требованиям должны удовлетворять защитные металлические покрытия и как это достигается?
5. Как рассчитать силу тока для нанесения гальванического покрытия?
6. Как рассчитать толщину покрытия?

### Теоретическая часть

Электролитические процессы (электролиз) используются для нанесения металлических покрытий с целью защиты от коррозии, в ремонтном деле (например, железнение коленчатых валов тракторов и автомобилей), для придания изделиям декоративного внешнего вида и др.

Слою наносимого покрытия можно придать рыхлость, чтобы в поры попадала смазка, и тогда трущаяся пара более долговечна; либо, в необходимых случаях — высокую твердость и плотность. Покрытие детали может производиться сплавом из нескольких металлов.

Гальванические покрытия получают путем электролитического осаждения металлов из растворов соответствующих солей. Покрываемую деталь соединяют с катодом внешнего источника постоянного тока, а металл, которым покрывают, делают анодом (электролиз с растворимым анодом). В качестве электролита используют раствор соли металла, из которого сделан анод.

Гальванические покрытия применяют в основном для защиты от коррозии железа и углеродистых сталей. Наибольшее распростра-

нение получили покрытия цинком (анодное покрытие, так как  $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} < \varphi^{\circ}_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$ ), почти 40 % мирового производства цинка используется для нанесения покрытий. Цинковые покрытия устойчивы в атмосфере, загрязненной агрессивными газами. В воде цинковые покрытия мало устойчивы. Кадмиевые покрытия (катодное покрытие, так как  $\varphi^{\circ}_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} > \varphi^{\circ}_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$ ), более устойчивы в морской воде, чем цинковые, и они применяются также для защиты от коррозии напряженных, закаленных изделий (например, стальные пружины), так как хрупкость кадмированных изделий меньше, чем покрытых цинком. Для усиления защитных свойств цинковые и кадмиевые покрытия обрабатывают растворами хромата и бихромата калия (химическое покрытие). При этом на поверхности покрытия образуется тонкая радужная пленка хромата цинка или кадмия, увеличивающая защитные свойства покрытия. Толщина покрытия составляет обычно 10–30 мк.

Для защиты от коррозии пищевой и консервной тары широко применяют оловянные (луженое) покрытия. Олово имеет большее значение стандартного электродного потенциала ( $\varphi^{\circ}_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0,14 \text{ В}$ ), чем железо ( $\varphi^{\circ}_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ В}$ ), и при наличии пор в покрытии не защищает железо (сталь) от коррозии. Однако в растворах органических кислот (фруктовые соки, молочнокислые продукты) олово образует прочные комплексные ионы и приобретает более отрицательный потенциал, чем железо, являясь по отношению к нему анодом в коррозионной гальванической паре. Поэтому внутренняя поверхность стальной консервной тары, покрытая тонким слоем (5–10 мк) олова, на длительное время электрохимически защищена от коррозии.

Защитное покрытие должно удовлетворять ряду требований: быть сплошным, прочно держаться на металлической основе. Для этого необходима тщательная предварительная подготовка: поверхность покрываемого металла должна быть ровной и чистой (следы жира, ржавчины, окислы и других загрязнений предварительно удаляются). Для этой цели детали перед гальванизацией моют, обезжиривают и сушат. Затем протравливают в кислоте, чтобы удалить оксидные пленки, либо декапируют – на некоторое время делают анодом в растворе электролита. И лишь после этого приступают к покрытию детали.

Условия гальванизации очень жестки: должна обеспечиваться постоянная концентрация ионов металла в растворе, хорошая электропроводность электролита, постоянная кислотность среды ( $pH$ ), строго определенная температура и плотность тока ( $\text{А/дм}^2$ ).

## Экспериментальная часть

### Опыт 1. Цинкование

#### Выполнение опыта

1. Собрать электролитическую установку по рисунку 16.1. Электролитическая ячейка представляет собой стакан с электролитом и электродами. Стакан заполнить на 3/4 его объема электролитом следующего состава:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 215 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  — 30 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — 80 г/дм<sup>3</sup>. Роль сульфата алюминия — поддержание постоянной величины  $pH$ , сульфата натрия — увеличение электропроводности электролита.

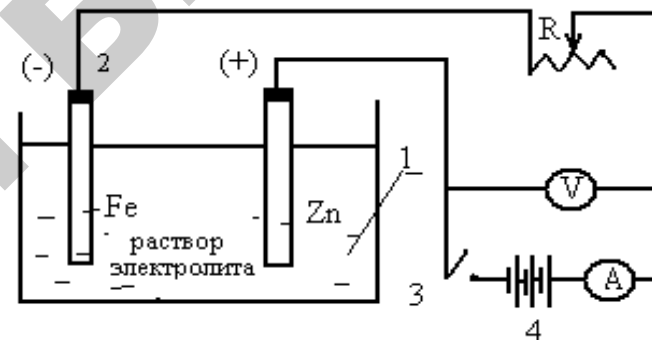


Рисунок 16.1 — Электролитическая установка:

1 – электролитическая ячейка; 2 – клеммы электродов; 3 – тумблер-выключатель; 4 – батарея аккумуляторов; R – реостат; V – вольтметр; A – амперметр.

**Режим:** температура электролита – 18–20°C;  $pH = 3,5 \div 4,4$ ; плотность катодного тока  $i_K = 1-2 \text{ А/дм}^2$ . Продолжительность электролиза 15–20 минут.

Исходя из плотности катодного тока и площади катода (покрываемой детали), необходимо рассчитать силу тока в цепи. Получение необходимой силы тока в цепи добиться посредством реостата, увеличивая или уменьшая им внешнее сопротивление. Силу тока в цепи контролировать по амперметру.

Пример расчета силы тока.

$$i = \frac{I}{S}, \quad (16.1)$$

где  $I$  — сила тока, А;

$S$  — площадь поверхности образца, дм<sup>2</sup>;

$i$  — плотность тока, А/дм<sup>2</sup>.

Если катод имеет форму пластинки размером  $5 \times 1,5$  см, то его площадь составит  $5 \cdot 1,5 \cdot 2 = 15 \text{ см}^2$  или  $0,15 \text{ дм}^2$ . При выбранной плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ , сила тока  $I$  составит:  $I = 0,15 \cdot 2 = 0,30 \text{ А}$ .

В качестве анода используется цинковая пластинка, в качестве катода — железная.

Перед нанесением покрытия железную пластинку обработать наждачной бумагой (следующая операция — шлифование — опускается). Обезжирить влажной смесью: мел + сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), используя тряпку или щетку. Промыть под краном водопроводной водой, высушить тканью или фильтровальной бумагой. Затем протереть ватой, смоченной в ацетоне (*под вытяжным шкафом!*). После этого деталь протравить (удалить тонкие оксидные пленки) в серной кислоте с массовой долей 25% в течение 5 секунд. Закончив травление, деталь вынуть, дать стечь серной кислоте до состояния, когда невозможно падение капли, и лишь после этого внести в электролит и закрепить.

**Тщательная предварительная подготовка поверхности детали (очистка от жира, ржавчины, окислов и других загрязнений) необходима для того, чтобы цинковое покрытие имело удовлетворительное сцепление с основой.**

После окончания электролиза покрытый цинком образец промыть холодной водой, высушить фильтровальной бумагой.

#### Наблюдения и выводы

1. Отметить характер полученного покрытия.
2. Составить уравнения катодного и анодного процессов, происходящих при цинковании.
3. Рассчитать толщину покрытия по формуле:

$$h = \frac{I \cdot \tau \cdot M_э \cdot 10}{d \cdot F \cdot S}, \quad (16.2)$$

где  $h$  — толщина покрытия, мм;

$\tau$  — время, с;

$M_э$  — молярная масса эквивалента металла, г/моль;

$$M_э = \frac{M}{Z}, \quad (16.3)$$

где  $M$  — молярная масса металла, г/моль;

$Z$  — число эквивалентности;

$d$  — плотность металла, г/см<sup>3</sup>,

( $d_{\text{Zn}} = 7,13 \text{ г/см}^3$ ;  $d_{\text{Ni}} = 8,91 \text{ г/см}^3$ ;  $d_{\text{Cu}} = 8,96 \text{ г/см}^3$ );

$I$  — сила тока, А;

$S$  — площадь поверхности катода, см<sup>2</sup>;

$F$  — постоянная Фарадея (96500 А·с/моль).

## Опыт 2. Никелирование

### Выполнение опыта

Собрать электролитическую ячейку по схеме 16.1 опыта 1. Стакан заполнить на 3/4 его объема электролитом следующего состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  — 150 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{NaCl}$  — 15 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 25 г/дм<sup>3</sup>. Хлорид натрия служит для увеличения электропроводности. Борная кислота — для поддержания pH.

Анод — никелевая пластинка, катод — железная пластинка.

**Режим:** температура электролита 20–30°C; pH = 5,3–5,5; плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>. Продолжительность электролиза — 20 минут.

Предварительную подготовку поверхности провести аналогично опыту 1.

### Наблюдения и выводы

1. Написать уравнения катодного и анодного процессов, происходящих при никелировании.
2. Отметить характер полученного покрытия.
3. Рассчитать толщину покрытия по уравнению (16.2).

## Опыт 3. Меднение

### Выполнение опыта

Собрать электролитическую ячейку по схеме 16.1 опыта 1. Стакан заполнить на 3/4 его объема электролитом следующего состава:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  — 200 г/дм<sup>3</sup>;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 50 г/дм<sup>3</sup>. Серная кислота добавляется для создания реакции среды (pH) и увеличения электропроводности электролита. Анод — медная пластинка, катод — железная пластинка.

**Режим:** температура электролита 18–20°C; pH = 1,1–1,5; плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>; продолжительность 15 минут.

Перед нанесением покрытия железную пластинку предварительно подготовить для нанесения защитного покрытия.

### Наблюдения и выводы

1. Написать уравнения катодного и анодного процессов, происходящих при меднении.
2. Отметить характер полученного покрытия.
3. Рассчитать толщину покрытия по уравнению (16.2).

**Опыт 3. Меднение****Выполнение опыта**

Собрать электролитическую ячейку по схеме 16.1 опыта 1. Станок заполнить на 3/4 его объема электролитом следующего состава:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — 200 г/дм<sup>3</sup>;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 50 г/дм<sup>3</sup>. Серная кислота добавляется для создания реакции среды pH и увеличения электропроводности электролита. Анод — медная пластинка, катод — железная пластинка.

**Режим:** температура электролита 18–20°C; pH = 1,1–1,5; плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>; продолжительность 15 минут.

Перед нанесением покрытия железную пластинку предварительно подготовить для нанесения защитного покрытия.

**Наблюдения и выводы**

1. Написать уравнения катодного и анодного процессов, происходящих при меднении.
2. Отметить характер полученного покрытия.
3. Рассчитать толщину покрытия по уравнению (16.2).

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ СВИНЦОВОГО АККУМУЛЯТОРА****Цель работы:**

- 1) приготовить один из указанных растворов (по указанию преподавателя):
  - а) 100 см<sup>3</sup> 26 %-ой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - б) 90 см<sup>3</sup> 28 %-ой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
  - в) 80 см<sup>3</sup> 30 %-ой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- 2) закрепить знания по способам выражения состава растворов;
- 3) освоить методику определения плотности раствора.

**Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. Какие химические источники тока (ХИТ) применяются в настоящее время?
2. Чем отличается гальванический элемент от аккумулятора?
3. Какие аккумуляторы являются наиболее распространенными?
4. От чего зависит напряжение аккумулятора?
5. Почему нельзя применять концентрированную серную кислоту в кислотном аккумуляторе?
6. Каким прибором определяется плотность раствора?
7. Какая оптимальная плотность серной кислоты должна быть в кислотном аккумуляторе?
8. Существует ли связь плотности раствора серной кислоты со степенью разряда кислотного аккумулятора?
9. В каком случае и почему следует подзаряжать аккумулятор?

**Теоретическая часть**

Наиболее распространенными аккумуляторами на автотранспорте являются кислотные (свинцовые), в которых в качестве электролита используется раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Инженер должен уметь рассчитать необходимый объем концентрированной серной кислоты для приготовления электролита в аккумулятор.

Напряжение аккумулятора зависит от концентрации серной кислоты, которая при зарядке аккумулятора возрастает, отчего растет напряжение аккумулятора.

Можно было бы увеличить напряжение аккумулятора путем заливки его концентрированной серной кислотой, однако *при повышении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выше 30%, падает ее электриче-*

**ская проводимость и растет растворимость свинца.** Поэтому оптимальными являются растворы  $H_2SO_4$  с массовой долей 32–39% ( $\rho = 1,24–1,30 \text{ г/см}^3$ ).

В зависимости от климатического пояса, в котором работают аккумуляторные батареи, времени года и вида применяемых сепараторов батареи заливают различными по плотности растворами серной кислоты ( $\rho = 1,240–1,270 \text{ г/см}^3$ ).

При разряде аккумулятора серная кислота расходуется, о чем можно судить по уменьшению плотности электролита. Связь между плотностью электролита при достижении разряда аккумулятора на 25 и 50% разряда указана в таблице 17.1.

Таблица 17.1 — Плотность раствора  $H_2SO_4$  и степень разряда аккумулятора

| Плотность $H_2SO_4$ в конце заряда аккумулятора |                  | Плотность $H_2SO_4$ , соответствующая 25%-ному разряду аккумулятора |                  | Плотность $H_2SO_4$ , соответствующая 50%-ному разряду аккумулятора |               |
|-------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------|
| $\rho \text{ (г/см}^3\text{)}$                  | массовая доля, % | $\rho \text{ (г/см}^3\text{)}$                                      | массовая доля, % | $\rho \text{ (г/см}^3\text{)}$                                      | массовая доля |
| 1,303                                           | 40               | 1,268                                                               | 36               | 1,243                                                               | 33            |
| 1,286                                           | 38               | 1,235                                                               | 32               | 1,202                                                               | 28            |
| 1,268                                           | 36               | 1,243                                                               | 33               | 1,186                                                               | 26            |
| 1,225                                           | 31               | 1,219                                                               | 30               | 1,180                                                               | 25            |

Батарею, разряженную более чем на 25% зимой и более чем на 50% летом, следует подзаряжать, так как в противном случае происходит разрушение электродов.

### Экспериментальная часть

#### Выполнение опыта

Определить с помощью ареометра плотность исходного концентрированного раствора  $H_2SO_4$  (1:3). Для этого в стеклянный цилиндр налить 3/4 объема исходного раствора  $H_2SO_4$  и осторожно опустить ареометр, не выпуская его из рук до тех пор, пока не станет ясно, что он плавает, иначе можно разбить ареометр ударом о дно цилиндра.

После этого дать возможность ареометру принять нужное положение: он должен находиться в центре цилиндра и не касаться стенок и дна (рисунок 17.1).

Используя данные таблицы 17.2, найти массовую долю концентрированного раствора  $H_2SO_4$ .

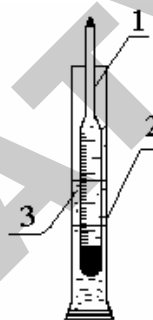


Рисунок 17.1 — Схема установки для определения плотности раствора кислоты: 1 — ареометр; 2 — цилиндр; 3 — раствор кислоты

Таблица 17.2 — Плотность водного раствора  $H_2SO_4$

| Массовая доля | Плотность $\rho \text{ (г/см}^3\text{)}$ | Массовая доля | Плотность $\rho \text{ (г/см}^3\text{)}$ |
|---------------|------------------------------------------|---------------|------------------------------------------|
| 20            | 1,139                                    | 40            | 1,303                                    |
| 22            | 1,155                                    | 42            | 1,321                                    |
| 24            | 1,170                                    | 44            | 1,338                                    |
| 26            | 1,186                                    | 46            | 1,357                                    |
| 28            | 1,202                                    | 48            | 1,376                                    |
| 30            | 1,219                                    | 50            | 1,395                                    |
| 32            | 1,235                                    | 52            | 1,415                                    |
| 34            | 1,252                                    | 54            | 1,435                                    |
| 36            | 1,268                                    | 56            | 1,456                                    |
| 38            | 1,286                                    | 58            | 1,472                                    |

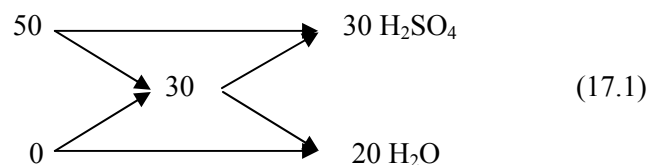
2. Рассчитать объемы этого раствора и воды, необходимые для указанного количества кислоты заданной концентрации.

Для расчета можно воспользоваться правилом креста: *заданная концентрация раствора пишется в месте пересечения двух линий, а концентрация исходных растворов (для растворителя равная нулю) — у конца обеих линий слева.*

Затем на каждой линии производится вычитание одного, стоящего на ней, числа из другого, и разность записывается у свободного конца той же линии. Направление вычислений указывается стрелками.

Полученные данные (числа) располагаются у концов соответствующей линии справа. Они указывают, сколько массовых частей каждого раствора следует взять, чтобы получить раствор с заданной концентрацией.

Так, для получения 30%-ного раствора  $H_2SO_4$  из 50%-го следует взять на 30 массовых частей 50%-ного раствора  $H_2SO_4$  и 20 массовых частей растворителя, то есть воды:



Далее необходимо рассчитать объемы жидкостей, используя плотность соответствующего раствора серной кислоты (принять плотность воды  $1 \text{ г/см}^3$ ):

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho}, \quad (17.2)$$

где  $m_{\text{р-ра}}$  — масса раствора, г.

Так для приготовления 1 л 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,219 \text{ г/см}^3$ ) массой

$$m_1 = V_1 \cdot \rho_1 = 1000 \cdot 1,219 = 1219 \text{ г}$$

понадобится

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{20 \cdot m_1}{50} = \frac{20 \cdot 1219}{50} = 487,6 \text{ г};$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{487,6}{1} = 487,6 \text{ см}^3;$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{30 \cdot m_1}{50} = \frac{30 \cdot 1219}{50} = 731,47 \text{ г};$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{731,4}{1,395} = 524,3 \text{ см}^3.$$

Этот раствор приготовить можно, отмерив с помощью цилиндра объем  $488 \text{ см}^3$  воды и  $524 \text{ см}^3$  50%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислоты (*следует осторожно, небольшими порциями приливать кислоту в воду, а не наоборот*).

3. Затем с помощью ареометра проверить плотность полученного раствора, а по нему — массовую долю кислоты.

#### Наблюдения и выводы

1. Сравнить массовую долю полученного раствора серной кислоты с заданной для приготовления. Высчитать абсолютную погрешность и проанализировать, с чем она связана.

2. Рассчитать молярную концентрацию вещества  $C$ , молярную концентрацию эквивалента вещества  $C_3$  и моляльность  $C_m$  полученного раствора.

## СВОЙСТВА СВИНЦА И СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР

### Цель работы:

- 1) исследовать свойства свинца и его диоксида;
- 2) собрать ячейку свинцового аккумулятора, зарядить ее и разобраться в принципе его работы.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. В каком периоде и группе периодической системы находится свинец?
2. Какую валентность он проявляет в нормальном и возбужденном состояниях? Ответ мотивируйте написанием электронной и электронно-графической формул.
3. В чем заключаются амфотерные свойства свинца?
4. Почему диоксид свинца проявляет окислительные свойства?
5. Что такое аккумулятор?
6. Что такое емкость аккумулятора?
7. Чем выражается коэффициент отдачи аккумулятора?
8. Что является электродами свинцового (кислотного) аккумулятора?
9. Что происходит на электродах аккумулятора при зарядке и разрядке?
10. Чему равно напряжение заряженного и разряженного свинцового аккумулятора?
11. Какую электрохимическую схему имеет заряженный свинцовый аккумулятор?
12. Что такое «перезарядка»?
13. В каком периоде и группе периодической системы находится свинец?
14. Какую валентность он проявляет в нормальном и возбужденном состояниях? Ответ мотивируйте написанием электронной и электронно-графическими формулами.
15. В чем заключаются амфотерные свойства свинца?
16. Почему диоксид свинца проявляет окислительные свойства?
17. Какое устройство называется аккумулятором?
18. Что понимают под емкостью аккумулятора?
19. В каких единицах выражается коэффициент отдачи аккумулятора?

20. Какие материалы служат электродами в свинцовом (кислотном) аккумуляторе?

21. Какие процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке аккумулятора?

22. Составить электрохимическую схему заряженного свинцового аккумулятора.

23. Что называется перезарядкой аккумулятора?

### Теоретическая часть

Свойства атомов элементов и образуемых ими соединений предопределяют их применение.

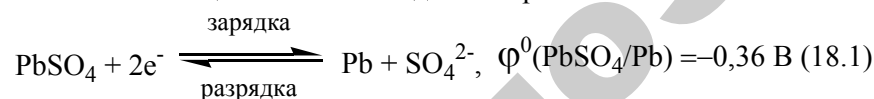
Свинец применяют в свинцовом аккумуляторе — химическом источнике постоянного тока (ХИТ). Данный аккумулятор широко применяется не только в механизмах сельскохозяйственного назначения, но и повсеместно используется и в промышленности, и в быту.

Аккумулятор — устройство, способное превращать химическую энергию в электрическую. Аккумуляция химической энергии происходит в результате потребления электрической энергии.

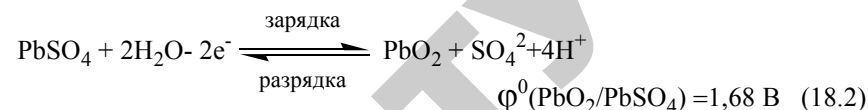
Аккумуляторы характеризуются емкостью, то есть количеством электричества в ампер-часах, которое может быть выработано аккумулятором при его разрядке.

Длительность работы аккумуляторов при правильной их эксплуатации составляет до 1000 и более циклов. Коэффициент отдачи аккумулятора выражается отношением количества энергии, полученной при разрядке аккумулятора, к количеству энергии, израсходованной на его зарядку.

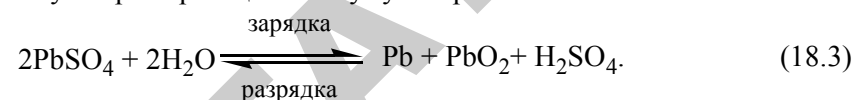
Электродами свинцового (кислотного) аккумулятора являются свинцовые решетки, заполненные оксидом свинца  $PbO_2$  (катод: (-) К) или порошком свинца (анод: (+) А), которые при взаимодействии с электролитом — раствором серной кислоты — превращаются в сульфат свинца  $PbSO_4$ . При зарядке и разрядке аккумулятора на одном электроде (аноде) протекают реакции, при которых степень окисления свинца меняется с +2 до 0 и обратно:



а на другом (катоде) — степень окисления свинца меняется с +2 до +4 и обратно:



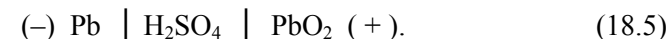
Суммарная реакция в аккумуляторе:



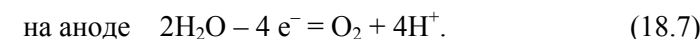
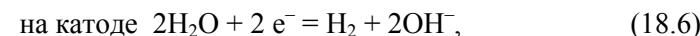
Напряжение аккумулятора ( $\Delta\varphi^0$ ), равное разности потенциалов электродов, может быть рассчитано по уравнению:

$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0_{PbO_2/PbSO_4} - \varphi^0_{PbSO_4/Pb} = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В}. \quad (18.4)$$

Электрохимическая схема заряженного свинцового аккумулятора:



При зарядке свинцового аккумулятора следует остерегаться его «перезарядки», т. е. того положения, когда на катоде все ионы свинца  $Pb^{2+}$  превратились в  $Pb^0$ , а пропускание тока продолжается. В этом случае начинает восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде вода (выделяются водород и кислород) — аккумулятор «кипит»:



Такой процесс вреден уже потому, что изменяется концентрация кислоты и меняются характеристики аккумулятора. Помимо этого может образоваться «гремучий» газ (смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода), а также смеси этих газов при других объемных соотношениях (с 6 до 67% водорода), которые при не соблюдении правил техники безопасности могут взрываться при поджигании. Поэтому в помещениях, в которых проводятся работы по зарядке аккумуляторов, **не разрешается курить и вообще пользоваться огнем.**

Аккумулятор считается разряженным при снижении напряжения на электродах до 1,8 В.

Процесс формирования электродных пластин обоих знаков, несмотря на кажущуюся элементарность (уравнения (18.1) и (18.2)), отличается сложностью и включает ряд промежуточных стадий. До начала формирования пластины должны быть выдержаны без тока в

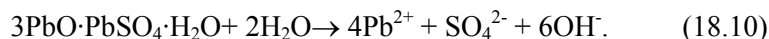


электролите (в течение 1 часа), чтобы оксид свинца перешел полнее в терхосновный сульфат синца по реакции:



При формировании положительной пластины на первой стадии происходит взаимодействие трехосновного сульфата свинца и оксида свинца с серной кислотой с образованием сульфата свинца, а также частичное электроокисление  $\text{PbO}$  и  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до  $\text{PbO}_2$ . На второй стадии сульфат свинца анодно окисляется до  $\text{PbO}_2$ .

Для отрицательного электрода (катода) важнейшими реакциями являются реакции взаимодействия  $\text{PbO}$  и  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с водой:



Катодное восстановление  $\text{Pb}^{2+}$  до губчатого свинца происходит непосредственно по реакции



В дальнейшем при анодной поляризации сульфат свинца окисляется до диоксида свинца (формируется положительный электрод) и при катодной поляризации восстанавливается до губчатого свинца (формируется отрицательный электрод).

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Амфотерные свойства свинца

##### Выполнение опыта

**Осторожно!** Проведение требует внимательного отношения.

Положить в пробирку небольшой кусочек свинца (не более 0,1 г) и прилить 3 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 10%. Слегка (!) подогреть пробирку. Аналогично провести реакцию свинца с 0,2 М раствором азотной кислоты (**выполнять под тягой**).

##### Наблюдения и выводы

1. Что происходит со свинцом в щелочи и в кислоте? Сделать вывод о его свойствах.

2. Написать уравнения протекающих ОВР: молекулярные, ионно-молекулярные. Расставить коэффициенты методом электронного баланса.

#### Опыт 2. Окислительные свойства диоксида свинца $\text{PbO}_2$

##### Выполнение опыта

Налить в пробирку 10 капель 0,1 М раствора йодида калия KI, 3 капли 0,2 н. раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и добавить небольшое количество диоксида свинца микрошпателем.

Смесь нагреть (соблюдая меры предосторожности).

##### Наблюдения и выводы

1. Объяснить изменение цвета раствора. Почему изменение цвета раствора наблюдается после того, как отстоится осадок?
2. Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции.

#### Опыт 3. Электролитическое окисление свинца и принцип работы свинцового аккумулятора

##### Выполнение опыта

Налить в стакан на 2/3 его объема раствора серной кислоты с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30%, плотностью 1,219 г/см<sup>3</sup> (приготовленного в лабораторной работе № 17), опустить в него две свинцовые пластинки, снабженные клеммами.

Соединить проводниками клеммы с источником постоянного тока напряжением 12–18 В (рисунок 18.1). Включить ток и с помощью реостата довести силу тока до 1 А. Сила тока и напряжение измеряются амперметром и вольтметром, включенными в цепь.

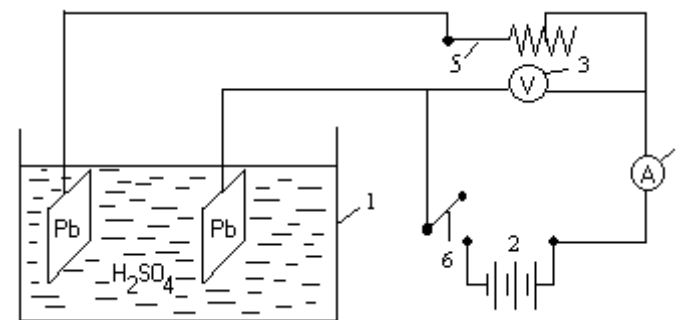


Рисунок 18.1 — Не заряженная аккумуляторная ячейка:

1 – батарейный стакан; 2 – источник тока; 3 – вольтметр; 4 – амперметр; 5 – реостат; 6 – ключ.

Процесс электролиза продолжать до тех пор, пока на аноде не образуется заметное количество коричневого цвета диоксида свинца  $\text{PbO}_2$ . После этого ток следует выключить.

**СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ****Цель работы:**

- 1) закрепить теоретические знания о химических свойствах тяжелых и легких конструкционных и электротехнических металлах;
- 2) освоить метод количественного анализа — фотометрическое определение ионов железа (III).

**Контрольные вопросы к лабораторной работе**

1. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится железо?
2. К какому электронному семейству принадлежит железо?
3. Какие степени окисления наиболее характерны для железа?
4. Способно ли железо вытеснять водород из кислот и каких?
5. Какую степень окисления приобретает железо при взаимодействии с разбавленной и концентрированной азотной кислотой?
6. Какие кислоты и при каких условиях пассивируют железо?
7. В чем суть процесса пассивации?
8. Какие степени окисления наиболее характерны для железа? Какие свойства проявляют оксиды и гидроксиды железа при разных степенях окисления?
9. Как можно получить соединения железа (VI)?
10. Почему железо подвергается коррозии и какие методы защиты от коррозии существуют?
11. Способно ли железо к комплексообразованию?
12. В каком периоде, в какой группе и подгруппе периодической системы находится алюминий?
13. Из каких соединений алюминий способен вытеснять водород?
14. Какие кислоты и при каких условиях пассивируют алюминий?
15. Какое характерное химическое свойство проявляет алюминий, его оксид и гидроксид?
16. Способен ли алюминий к комплексообразованию?
17. Как изменяют реакцию среды при гидролизе соли алюминия?
18. Подвержен ли алюминий коррозии?

**Наблюдения и выводы**

1. Записать процессы на катоде и аноде, происходящие при зарядке аккумулятора.
2. Записать электродные процессы, происходящие при перезарядке свинцового аккумулятора.
3. Представить электрохимическую схему заряженного аккумулятора.
4. Собрать электрическую цепь (рисунок 18.2), замкнуть ее и наблюдать по отклонению стрелки амперметра наличие тока в цепи.

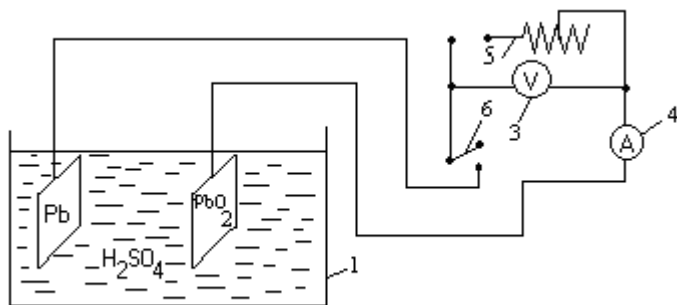


Рисунок 18.2 – Заряженная аккумуляторная ячейка

5. Записать катодный и анодный процессы, происходящие при разрядке аккумулятора.

### Теоретическая часть

Металлические изделия различного назначения — объекты, с которым постоянно соприкасается в работе инженер. Знание свойств металлов: физических, химических, конструкционных, электротехнических — непременное условие инженерной квалификации.

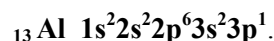
Металлы применяются в чистом виде и в виде сплавов.

Большая часть металлов — тяжелые. Свойства их исключительно разнообразны, что определяет сферу их применения и поведения при эксплуатации.

Наиболее широко применяемыми являются: из тяжелых металлов — *железо*, из легких — *алюминий*, а также их сплавы в качестве конструкционных материалов и в качестве проводников электрической энергии.

*Алюминий* — элемент III группы главной подгруппы, 3 периода, относится к *p*-электронному семейству, является металлом.

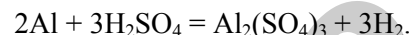
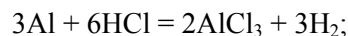
Электронная формула атома алюминия:



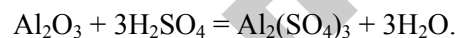
Валентность алюминия в соединениях 3, а степень окисления равна +3, что свойственно возбужденному состоянию атома, который претерпевает *sp*<sup>2</sup>-гибридизацию.

В обычных условиях алюминий покрыт сплошной и плотной оксидной пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая очень прочно удерживается металлом и, несмотря на ее малую толщину (0,02–0,1 мкм), обладает достаточно большой прочностью, защищая металл от коррозии.

Алюминий — металл высокой химической активности ( $\varphi^0 = -1,662$  В). Поэтому алюминий способен вытеснять водород как из кислот, так и воды. Чистый алюминий устойчив к растворам кислот, но обычный технический растворяется в соляной и разбавленной серной кислоте с образованием солей алюминия и выделением водорода:



Этим реакциям предшествует растворение оксидной пленки, например:



На холоду концентрированная азотная и серная кислоты пассивируют алюминий, увеличивают толщину оксидной пленки (алюминий

не растворяется). При нагревании же идет бурная реакция, сопровождающаяся восстановлением кислот соответственно до NO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>.

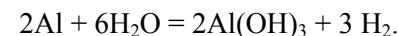
Разбавленную азотную кислоту алюминий восстанавливает до N<sub>2</sub>O и даже до предельно возможной степени восстановления азота (-3), т. е. до NH<sub>3</sub>.

Алюминий, его оксид и гидроксид проявляют амфотерные свойства, т. е. способны реагировать как с кислотами, так и со щелочами.

Алюминий растворяется в щелочах, причем сначала растворяется оксидная пленка:



Лишенный пленки металлический алюминий вступает в реакцию с водой, вытесняя из нее водород:

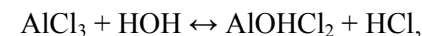


Образовавшийся на поверхности алюминия гидроксид алюминия в воде не растворим, но со щелочью взаимодействует с образованием комплексной соли тетрагидроксоалюмината натрия:



Гидроксид алюминия в воде не растворим и является слабым электролитом. Поэтому соли алюминия подвергаются гидролизу. Гидролиз протекает *по катиону* и сообщает среде кислую реакцию (*pH* < 7). Гидролиз по 1 ступени:

молекулярное уравнение



сокращенное ионно-молекулярное уравнение



Присутствие катионов Al<sup>3+</sup> в почве отчасти обуславливает вредную для растений обменную кислотность почвенного раствора.

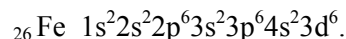
Малая плотность, пластичность и устойчивость к коррозии обеспечили алюминию применение в авиа- и автопромышленности. В электротехнике алюминий заменил медь при изготовлении проводов, так как обладает высокой электропроводностью. Используется он для восстановления металлов из руд:



Алюминотермию, открытую Н.Н. Бекетовым в 1959 году, применяют для сварки металлических деталей. При этом смесь порошкооб-

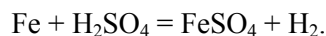
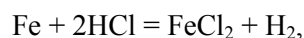
разного алюминия и оксида железа (II, III)  $Fe_3O_4$ , называемую термитом, поджигают с помощью запала. В результате реакции:  $2 Al + 3 Fe_3O_4 = 9 Fe + 4 Al_2O_3$  температура достигает  $3000^\circ C$  получившееся железо находится в расплавленном виде и сваривает детали.

**Железо** — элемент VIII группы побочной подгруппы, 4 периода, относится к  $d$ -семейству, является металлом. У  $d$ -элементов идет заполнение предпоследнего энергетического уровня, поэтому валентными являются не только электроны последнего уровня, но и  $d$ -электроны предпоследнего уровня. Электронная формула атома железа:



Наиболее характерные степени окисления железа: +2, +3.

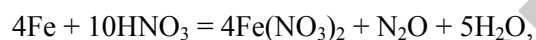
Железо – металл средней активности ( $\varphi^0 = -0,44$  В). В электрохимическом ряду напряжений железо стоит перед водородом и способно вытеснять его из хлороводородной и разбавленной серной кислот. Железо растворяется в них с образованием солей железа (II):



Из азотной и концентрированной серной кислот железо не вытесняет водород. Эти кислоты выступают в роли окислителей, сами претерпевая восстановление. Степень восстановления кислоты зависит от ее концентрации и температуры. Так, в разбавленной азотной кислоте на холоду железо растворяется с образованием нитрата железа (II):



$$(\rho \leq 1,034 \text{ г/см}^3; \omega (HNO_3) \leq 6\%),$$



$$(\rho \leq 1,115 \text{ г/см}^3; \omega (HNO_3) \leq 19,4\%).$$

В растворе азотной кислоты с массовой долей 25% ( $\rho \geq 1,152 \text{ г/см}^3$ ) и концентрированной серной кислоте при нагревании железо окисляется до  $Fe^{3+}$ :



Дымящая азотная и концентрированная серная кислота с массовой долей не менее 70% на холоду пассивируют железо, покрывая

его поверхность тонкой пленкой оксидов  $Fe_3O_4$ . При нагревании образовавшиеся на холоду оксиды переходят в соли.

Оксид и гидроксид железа (II)  $FeO$  и  $Fe(OH)_2$  обладают основными свойствами и с кислотами образуют соли.

Поскольку железу более свойственна степень окисления +3, соли железа (II) как в твердом состоянии, так и в растворах при стоянии на воздухе легко окисляются, переходя в соли железа (III). Это окисление протекает медленнее в кислой среде, которая препятствует гидролизу солей железа (II).

Оксид и гидроксид железа (III)  $Fe_2O_3$  и  $Fe(OH)_3$  проявляют слабо выраженные основные свойства, еще более слабыми являются кислотные свойства. Например, гидроксид железа (III) способен растворяться не только в кислотах, но будучи свежеполученным, частично растворяется в горячих концентрированных растворах щелочей с образованием солей железистой кислоты  $HFeO_2$ , называемых ферритами, например, феррит натрия  $NaFeO_2$ . Таким образом, соединения железа (III) обладают **слабо выраженными амфотерными свойствами**.

Из горячих концентрированных щелочей свободное железо, хотя и медленно, но способно выделять водород, тогда как в обычных условиях железо не реагирует со щелочами.

При сплавлении оксида железа (III) со щелочами и сильными окислителями образуются соединения железа (VI), в частности, соли железной кислоты  $H_2FeO_4$ , называемые ферратами, например, феррат натрия  $Na_2FeO_4$ . Вследствие неустойчивости железная кислота в свободном виде не получена.

Характерным свойством железа является его способность к комплексообразованию, что обусловлено незавершенностью предпоследнего электронного уровня.

Соли железа имеют практическое значение. Например, гептагидрат сульфата железа (II)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  — сельскохозяйственный ядохимикат.

Велико биологическое значение железа, так как оно входит в состав гемоглобина крови. Ионы железа участвуют в процессе переноса кислорода гемоглобином от легких к клеткам тканей и органов.

Железо необходимо и растениям: оно участвует в окислительно-восстановительных процессах, в кислородном обмене. При недостатке железа в почве растения заболевают, замедляется синтез хлорофилла, задерживаются их рост и развитие.

## Экспериментальная часть

### Опыт 1. Поведение железа в растворах серной кислоты разной концентрации и при нагревании

#### Выполнение опыта (под тягой)

Для испытания действия серной кислоты при комнатной температуре налить в одну пробирку 1 см<sup>3</sup> 2 н. раствора серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в другую — столько же концентрированной ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*осторожно!*).

Внести в каждую пробирку по микрошпателью железной стружки или опилок. Наблюдать за протеканием реакций. Затем нагреть пробирку с концентрированной серной кислотой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *соблюдая осторожность!* Внести в каждую пробирку по 3 капли 0,01 н. раствора роданида аммония (и роданида калия, или роданида натрия), которые образуют с ионами Fe<sup>3+</sup> окрашенное в красный цвет соединение Fe(SCN)<sub>3</sub> роданид железа (III).

#### Наблюдения и выводы

1. В какой пробирке идет реакция взаимодействия железа при комнатной температуре: с разбавленной или концентрированной кислотой? Записать молекулярное и электронные уравнения реакции.

2. В какой из пробирок образовалось окрашивание? Чем объяснить отсутствие окрашивания в другой пробирке?

Записать молекулярное и электронные уравнения взаимодействия железа с концентрированной серной кислотой при нагревании.

**Примечание:** *наблюдать за появлением красной окраски следует внимательно, так как в кислой среде роданид железа (III) быстро разлагается.*

3. В чем различие действия разбавленной и концентрированной серной кислоты на железо при разных температурах?

4. Какую степень окисления проявляет железо при взаимодействии с:  
– разбавленной серной кислотой при комнатной температуре;  
– концентрированной серной кислотой при нагревании?

### Опыт 2. Поведение железа в растворах азотной кислоты с разной концентрации и при нагревании

#### Выполнение опыта (под тягой)

Для испытания действия на железо азотной кислоты HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре налить в две пробирки по 1 см<sup>3</sup> растворов разбавленной с массовой долей HNO<sub>3</sub> 12% и концентрированной 25% (*соблюдать осторожность!*).

Внести микрошпателью в каждую пробирку железную стружку или опилки.

Нагреть пробирку с раствором 25%-ной HNO<sub>3</sub> (соблюдать осторожность!). Внести в каждую пробирку по 3 капли 0,01 н. раствора роданида аммония NH<sub>4</sub>CNS (KCNS или NaCNS) (см. опыт 1).

#### Наблюдения и выводы

1. Имеется ли различие в скорости течения реакций?
2. В какой пробирке образовалось окрашивание? Почему?
3. Чем объяснить отсутствие окрашивания в другой пробирке?
4. В чем различие действия на железо азотной кислоты разной концентрации при разной температуре?
5. Составить и записать уравнения реакций, сопроводив их ионными и электронными уравнениями.

### Опыт 3. Пассивирование железа окислением в концентрированной азотной кислоте

#### Выполнение опыта

Зачистить два железных гвоздя наждачной бумагой, обмыть их водой под краном и привязать к тонкой медной проволоке длиной 10–15 см.

Затем налить 1/2 объема пробирки концентрированной HNO<sub>3</sub> (*осторожно!*). Опустить на 2–3 минуты в нее один из гвоздей. По истечении времени гвоздь вынуть из кислоты, избегая соприкосновения со стенками стакана и осторожно, не прикасаясь руками и не встряхивая, промыть водой.

Затем поместить оба гвоздя в стаканчик с 0,5 н. раствором сульфата меди (II) CuSO<sub>4</sub>.

#### Наблюдения и выводы

1. Какие изменения претерпел гвоздь в концентрированной азотной кислоте?
2. Объяснить различие в поведении гвоздей в растворе сульфата меди (II) CuSO<sub>4</sub>.
3. Записать уравнения реакций, составить ионные и электронные уравнения.

### Опыт 4. Окислирование (воронение) железа

Воронение железа — один из способов пассивирования — образования на его поверхности химическим путем оксидной пленки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### Выполнение опыта (под вытяжкой)

Отмерить в химический стакан 50 см<sup>3</sup> окислительной смеси (600 г NaOH и 60 г NaNO<sub>2</sub> на 1 л воды), поставить его на асбестовую сетку плитки и нагреть до кипения.

Тем временем железную пластинку зачистить наждачной бумагой, обмыть в воде и прикрепить к тонкой медной проволоке. Опустить железную пластинку в раствор соляной кислоты с массовой долей 5% для растворения оксидов. Через несколько секунд железную пластинку промыть водой.

Когда окислительная смесь закипит, опустить туда железную пластинку. Через различные промежутки времени 3, 5, 10 минут, вынимать ее из раствора и наблюдать изменение окраски поверхности в результате образования оксидной пленки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (отсюда — оксидирование).

### Наблюдения и выводы

1. Отметить цвет образовавшегося оксидного покрытия. Почему процесс носит название воронение стали?

2. Исследовать прочность оксидной пленки нанесением острым предметом сетки царапин. Пластинку сохранить для следующего опыта.

3. Описать процесс воронения химическим уравнением, если известно, что окислителем является нитрит натрия NaNO<sub>2</sub>, восстанавливающийся до NO; гидроксид натрия NaOH служит для создания щелочной реакции среды. Составить электронные уравнения к данной окислительно-восстановительной реакции.

### Опыт 5. Исследование оксидной пленки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на устойчивость к коррозии

#### Выполнение опыта

Для испытания применяется капельный метод Г.В. Акимова. Нанести по капле раствора, содержащего 40 см<sup>3</sup> 0,4 М раствора сульфата меди CuSO<sub>4</sub>, 20 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора хлорида натрия NaCl и 0,8 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора соляной кислоты HCl, на поверхность железных пластинок: вороненой, полученной в опыте 4, и не подверженной обработке.

### Наблюдения и выводы

1. Отметить время до изменения цвета капли от сине-голубого до красного (или черного).

Продолжительность времени в минутах между моментом нанесения капли и изменением ее цвета служит характеристикой коррозионной устойчивости металла и покрытия.

Время 5 минут является показателем хорошей устойчивости.

Опыт повторить 2 раза.

Результаты занести в таблицу.

| Исследуемая поверхность железа | Время, мин |   | Среднее значение, мин |
|--------------------------------|------------|---|-----------------------|
|                                | 1          | 2 |                       |
| Вороненая                      |            |   |                       |
| Не обработанная                |            |   |                       |

2. Сделать вывод о коррозионной устойчивости металла и его оксидного покрытия (вороненая поверхность).

### Опыт 6. Фотометрическое определение ионов железа (Fe<sup>3+</sup>) в виде роданидного комплекса

Метод основан на том, что к кислому раствору, содержащему ионы трёхвалентного железа, прибавляют раствор роданида аммония (или калия). При этом образуется *роданид железа (III)* и раствор окрашивается в *красный цвет*:

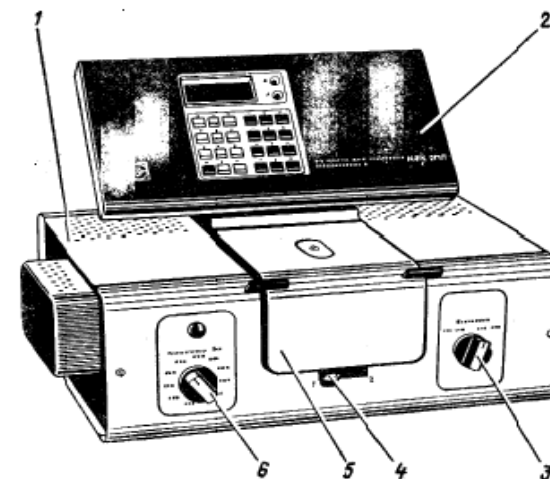
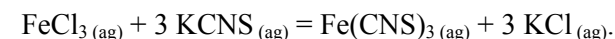


Рисунок 19.1 — Схема фотоколориметра КФК-2МП:

1 — колориметрический блок; 2 — вычислительный блок;

3 — ручка переключения фотоприемников; 4 — ручка ввода кюветы;

5 — крышка колориметрического блока; 6 — светофильтры

Измеряют интенсивность окраски фотоколориметром КФК-2 или других марок (рисунок 19.1) и по предварительно построенному калибровочному графику находят содержание ионов железа.

#### Выполнение опыта

##### 1. Определение оптической плотности стандартных растворов

В мерных колбах на 25 см<sup>3</sup> находятся пробы 0,20; 0,30; 0,45; 0,60; 0,90; 1,50; 2,25; 3,35; 5,00; 7,50; 10,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора. Прилить в каждую колбу со стандартным раствором по 1 см<sup>3</sup> азотной кислоты (разведенной дистиллированной водой в соотношении 1 : 1) и по 4 см<sup>3</sup> роданида аммония (или калия). Долить до метки дистиллированной водой, перемешать (стандартный раствор и пробы готовит заранее лаборант).

Налить в фотоколориметрическую кювету (10 мм) до метки стандартный раствор и измерить его оптическую плотность на фотоколориметре с синим светофильтром  $\lambda = 440$  нм.

*Порядок работы на приборе следующий:* после установления требуемой длины волны ручкой 1 установить минимальную чувствительность колориметра (рис. 19.1). Для этого ручку 2 («чувствительность») установить в положение «1» черной шкалы, ручку 3 («установка 100 грубо») — в крайнее левое положение.

В предварительно открытый кюветодержатель 4 установить кюветы с растворителем и со стандартным раствором. В световой пучок поместить кювету с растворителем.

Закрывать крышку кюветного отделения.

Ручками 2 и 3 установить отсчет «0» по нижней шкале колориметра 5. Затем поворотом ручки 6 кювету с растворителем заменить кюветой со стандартным раствором. Снять отсчет по шкале оптической плотности. Измерения проводить 3–4 раза и окончательное значение определить как среднее арифметическое из полученных значений. Результаты измерений занести в таблицу 19.2.

##### 2. Определение оптической плотности исследуемого раствора

20 см<sup>3</sup> исследуемого раствора (содержащего от 0,25 до 1 мг железа) перенести в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup>, подкислить 1 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1 : 1), прибавить 4 см<sup>3</sup> роданида аммония (или калия), довести объем до метки дистиллированной водой и перемешать (исследуемый раствор готовится заранее лаборантом).

Оптическую плотность раствора измерить при тех же условиях, при которых измеряли ее для стандартных растворов (тот же светофильтр, при той же длине волны и та же толщина фотометрируемого слоя).

#### Наблюдения и выводы

1. Выполнить соответствующие расчеты для определения содержания ионов железа Fe<sup>3+</sup> в пробах стандартного раствора. Заполнить таблицу.

| № пробы | Содержание стандартного раствора, см <sup>3</sup> | Содержание ионов железа Fe <sup>3+</sup> , мг | Оптическая плотность раствора, <i>D</i> |
|---------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1       | 0,20                                              | 0,020                                         |                                         |
| 2       | 0,30                                              | 0,030                                         |                                         |
| 3       | 0,45                                              | 0,045                                         |                                         |
| 4       | 0,60                                              | 0,060                                         |                                         |
| 5       | 0,90                                              | 0,090                                         |                                         |
| 6       | 1,50                                              | 0,150                                         |                                         |
| 7       | 2,25                                              | 0,225                                         |                                         |
| 8       | 3,35                                              | 0,335                                         |                                         |
| 9       | 5,00                                              | 0,500                                         |                                         |
| 10      | 7,50                                              | 0,750                                         |                                         |
| 11      | 10,00                                             | 1,000                                         |                                         |

По полученным данным построить калибровочный график: оптическая плотность *D* — ось ординат, содержание ионов железа в 25 см<sup>3</sup> — ось абсцисс. Содержание ионов железа на графике откладывать в миллиграммах.

2. По калибровочному графику определить содержание (мг) ионов железа Fe<sup>3+</sup> в исследуемом растворе.

3. Рассчитать ошибки, используя истинное значение массы ионов железа в растворе: абсолютную и относительную.

#### Опыт 7. Отношение алюминия к концентрированной азотной кислоте при различной температуре

##### Выполнение опыта

Для испытания действия на алюминий концентрированной азотной кислоты при комнатной температуре налить в пробирку 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>) и опустить туда на 3–5 минут конец алюминиевой проволоки, предварительно зачищенной наждачной бумагой и промытой водой.

По истечении указанного времени алюминиевую проволоку вынуть, избегая соприкосновения со стенками пробирки.

Пассивированный алюминий опустить в пробирку с раствором соляной кислоты, массовая доля которой 12%.

### Наблюдения и выводы

1. Чем объяснить пассивность поведения алюминия в соляной кислоте?
2. Подогреть пробирку (осторожно!). Что происходит? Какой выделяется газ?
3. Записать уравнение происходящей окислительно-восстановительной реакции, составить электронный баланс.

### Опыт 8. Отношение алюминия к разбавленным азотной и соляной кислотам

#### Выполнение опыта

В одну пробирку налить 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты с массовой долей 12%, в другую — 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты с массовой долей 12%. Опустить в них алюминиевые проволоки или кусочки алюминия. Слегка подогреть пробирку с раствором разбавленной азотной кислоты (*выполнять под тягой*).

#### Наблюдения и выводы

1. Какие газы выделяются?
2. Написать уравнения происходящих окислительно-восстановительных реакций, расставить коэффициенты, используя метод электронного баланса.

### Опыт 9. Исследование амфотерных свойств алюминия

#### Выполнение опыта

К кусочку алюминия или алюминиевой проволоке, помещенной в пробирку, прилить 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия NaOH с массовой долей 20%.

#### Наблюдения и выводы

1. Наблюдать выделение пузырьков газа с поверхности металла.
2. Объяснить процесс растворения алюминия в гидроксиде натрия.
3. Написать молекулярные и электронные уравнения, характеризующие этот процесс.

### Опыт 10. Получение гидроксида алюминия и изучение его амфотерных свойств

#### Выполнение опыта

Внести в две пробирки по 10 капель 2 н. раствора хлорида алюминия AlCl<sub>3</sub> и добавить в каждую пробирку раствор гидроксида натрия с массовой долей 10%. Добавлять надо по каплям, пока не появится студенистый осадок. Пробирку необходимо встряхивать.

В одну из пробирок к полученному осадку прилить разбавленный раствор соляной кислоты HCl с массовой долей 12%, в другую — избыток раствора гидроксида натрия с массовой долей 10%.

#### Наблюдения и выводы

1. Записать молекулярные и ионно-молекулярные (полное и сокращенное) уравнения реакции получения гидроксида алюминия.
2. Записать молекулярные ионно-молекулярные уравнения взаимодействия гидроксида алюминия с соляной кислотой и избытком гидроксида натрия.
3. Сделать вывод о свойствах, которые проявляет гидроксид алюминия.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Цель работы:

- 1) ознакомление с основными способами получения полимерных материалов;
- 2) изучение процесса деполимеризации на примере полиметил-метакрилата;
- 3) исследование отношения полимерных материалов к органическим растворителям, кислотам и щелочам, окислителям.

### Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Классификация полимеров.
2. Молекулы каких веществ могут выступать в качестве мономеров?
3. В чем сущность процесса полимеризации?
4. Что представляет собой процесс деполимеризации?
5. Основные особенности процесса сополимеризации.
6. Основные особенности процесса поликонденсации. В чем заключается отличие процессов полимеризации и поликонденсации?
7. Написать схему полимеризации полиэтилена с участием катализатора (перекиси бензоила).
8. Написать схемы реакций полимеризации мономеров:
  - 1) 2-метил-1,3-бутадиена;
  - 2) 2-хлор-1,3-бутадиена;
  - 3) винилхлорида.
9. Какие из перечисленных пар веществ способны вступать в реакции поликонденсации:
  - а) этиленгликоль + уксусная кислота;
  - б) глицерин + адипиновая кислота?

### Теоретическая часть

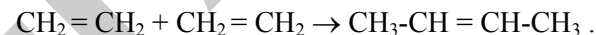
**Полимерами** называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа периодически повторяющихся фрагментов, соединенных химическими связями в длинные цепи, и имеющие большую молекулярную массу. Указанные фрагменты называются элементарными звеньями. Таким образом, полимеры можно идентифицировать по следующим признакам:

– очень большая молекулярная масса (до сотен тысяч атомных единиц);

– цепное строение молекул (чаще простые связи).

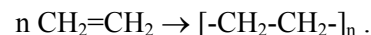
В зависимости от состава различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры. Наиболее полно изучены органические высокомолекулярные соединения.

Простейшим органическим полимером является полиэтилен — продукт полимеризации этилена. Этилен — ненасыщенный углеводород, легко вступающий в реакции присоединения. Две молекулы этилена, соединяясь, образуют молекулу бутилена:



Исходное вещество — этилен — называется мономером, образующийся бутилен — димером. При соединении трех молекул этилена образуется тример, четырех — тетрамер и т. д. Если соединяются  $n$  молекул мономера, образуется полимер (от слова «поли» — много).

При большой молекулярной массе полимера концевые группы цепи можно не принимать во внимание и записывать химические формулы молекул полимеров без них, ограничиваясь несколькими звеньями или даже одним звеном. Так, формулу продукта полимеризации этилена можно записать следующим образом:



Многokrратно повторяющиеся группировки, которые являются остатками мономеров, называются **звеньями**, или **мономерными звеньями**. Большая молекула, состоящая из звеньев, называется **макромолекулой**, или **полимерной цепью**.

Число звеньев в цепи называется **степенью полимеризации  $n$** . Произведение степени полимеризации  $n$  на молекулярную массу звена  $M_{зв}$  равно молекулярной массе полимера:

$$M_{пол} = n M_{зв} .$$

Величина степени полимеризации может варьировать в широких пределах: от нескольких единиц до 5000–10 000 и даже больше. Полимеры с низкой степенью полимеризации называются олигомерами. Полимеры имеют очень большие значения молярных масс — порядка  $10^4$ – $10^6$ . Поэтому высокополимерные вещества являются и высокомолекулярными.

Название конкретного полимера обычно складывается из названия мономера и приставки **поли-**. Например, продукт полимериза-

ции этилена называется полиэтиленом, стирола — полистиролом, метилметакрилата — полиметилметакрилатом и т. д.

Макромолекула может быть построена из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называются гомополимерами. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются сополимерами или смешанными полимерами.

### Применение полимеров

Сегодня не осталось практически ни одной отрасли экономики, где бы ни использовались полимерные материалы: производство искусственных волокон и стоматологических материалов, строительные и конструкционные материалы, тепло- и термостойкие пластики, изоляционные материалы и т. д. Однако наибольшая доля (33%) выпускаемых полимеров используется для упаковки и производства тары. Вторым по важности потребителем синтетических материалов является строительство (20%), затем следуют электротехника (10%), транспорт (7%), сельское хозяйство (5%). Доля остальных потребителей составляет около 25%.

Всего в мире производится более 5000 различных типов пластмасс, однако на долю пяти из них приходится 68% общемирового производства. Среди них — полиэтилен низкой плотности (19%), полиэтилен высокой плотности (10%), поливинилхлорид (19%), полипропилен (12%), полистирол (8%). Остальные типы термопластичных полимеров составляют лишь 12%, а терморезистивных полимеров — 20%.

### Классификация полимеров

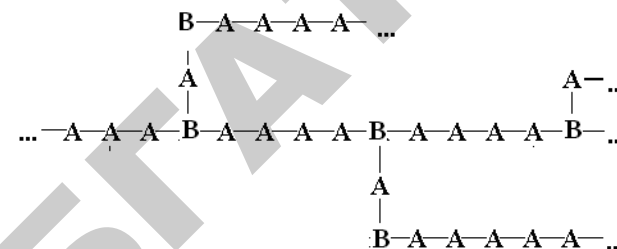
#### 1. По структуре макромолекул

Мономерные звенья могут соединяться в макромолекуле друг с другом с образованием полимеров линейного, разветвленного или сетчатого (пространственного) строения.

**Линейными** называются полимеры, состоящие из макромолекул линейной структуры. Такие макромолекулы представляют собой совокупность мономерных звеньев -А-, соединенных в длинные неразветвленные цепи:

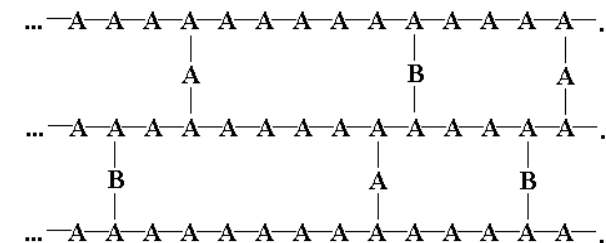


где  $[-A-]_m$ - и  $[-A-]_k$  — макромолекулы полимера с различной степенью полимеризации и, соответственно, с различной молярной массой.



**Разветвленные** полимеры представляют собой длинную цепь (называемую обычно главной, или основной) с боковыми ответвлениями (боковые цепи), причем число этих ответвлений и их длина могут изменяться в очень широких пределах:

**Пространственные** полимеры с трехмерной структурой характеризуются наличием цепей макромолекул, связанных между собой поперечными мостиками, образованными атомами -В- или группами атомов (например, мономерными звеньями -А-):



Пространственные полимеры с частым расположением поперечных связей называют сетчатыми полимерами. Для полимеров с трехмерной структурой понятие молекула теряет смысл, так как отдельные молекулы в них соединены между собой во всех направлениях, образуя огромные макромолекулы.

#### 2. По способу получения (происхождению)

По названному признаку полимеры делятся на:

- 1) **неорганические** (кварц, силикаты, алмаз, графит, корунд, карбин, карбид бора, нитрид бора и т.п.);
- 2) **органические** (каучуки, целлюлоза, крахмал, органическое стекло и т.д.). Последние в свою очередь включают:

- природные (животного и растительного происхождения: белки, нуклеиновые кислоты, природные смолы, лен, шерсть и т.д.);
- синтетические (полиэтилен, полипропилен и т.д.);
- искусственные (полученные в результате химической модификации природных полимеров: нитроцеллюлоза, ацетатный шелк и др.).

### 3. По поведению при нагревании

В зависимости от поведения при нагревании все полимеры подразделяются на две группы:

– **термопластичные** — полимеры линейной или разветвленной структуры, свойства которых при многократном нагревании и охлаждении изменяются обратимо;

– **термореактивные** — некоторые линейные или разветвленные полимеры, макромолекулы которых при нагревании в результате происходящих с ними химических взаимодействий соединяются друг с другом. При этом образуются пространственные сетчатые структуры за счет прочных химических связей. После прогрева термореактивные полимеры обычно становятся неплавкими и нерастворимыми, так как происходит процесс их необратимого отверждения и изменения.

Термопластичные полимеры после употребления могут быть подвергнуты повторной переработке, что является их достоинством. Легкая перерабатываемость и широкое использование обусловили в последние годы расширение производства термопластов.

Термореактивные полимеры не могут быть повторно переработаны, но они имеют свои достоинства — повышенную твердость, износостойкость, термическую устойчивость.

### Синтез полимеров

Существуют два основных способа получения полимеров. Это полимеризация и поликонденсация. Синтетические полимеры можно получить из низкомолекулярных соединений и путем полиприсоединения.

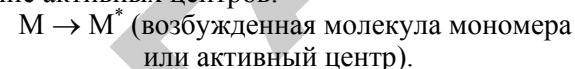
**Полимеризация** — это процесс получения полимеров, при котором молекула полимера образуется путем последовательного присоединения молекул мономера (низкомолекулярного вещества) к активному центру на конце растущей цепи, не сопровождающийся выделением побочных продуктов и протекающий без изменения элементарного состава.

Различают цепную и ступенчатую полимеризацию.

**Цепная полимеризация** характерна для соединений с кратными связями, например, для винилхлорида ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ) или неустойчивых циклов, в том числе и содержащих гетероатомы (например, для циклопропана и окиси этилена).

Процесс цепной полимеризации состоит из трех основных стадий:

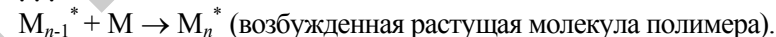
1. Возбуждение (или инициирование) молекул мономера или создание активных центров:



2. Рост цепи:



...

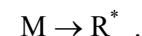


3. Обрыв цепи:

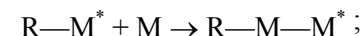
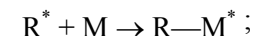


Активными центрами в реакциях цепной полимеризации могут быть свободные радикалы или ионы. В зависимости от этого различают радикальную и ионную полимеризацию.

При радикальной полимеризации под влиянием физического или химического воздействия на систему возникают свободные радикалы:



Эти первичные свободные радикалы реагируют с двойными связями невозбужденных молекул мономера и, присоединяясь к последним, образуют новые радикалы, способные к дальнейшему взаимодействию с исходными мономерами (реакция роста цепи):

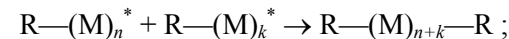


.....

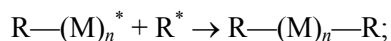


Полученные макрорадикалы могут превращаться в неактивную молекулу полимера (обрыв цепи) следующими путями:

– рекомбинацией макрорадикалов:



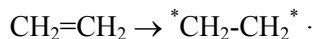
– рекомбинацией макрорадикала с первичным радикалом:



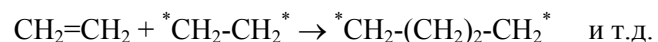
– в результате реакции диспропорционирования.

Процесс получения первичных радикалов всегда требует затрат энергии. Он может происходить под влиянием тепла, светового или ионизирующего излучения ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -лучи), а также при введении в систему извне свободных радикалов или веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (инициаторов). В зависимости от способа образования свободных радикалов различают термическую, фотохимическую и радиационную полимеризацию, а также полимеризацию под влиянием химических инициаторов.

**Термическая полимеризация** — это полимеризация, при которой возбуждение молекул мономера и образование свободных радикалов происходит под действием тепла (при нагревании):

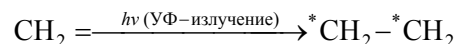


Далее идет рост цепи:



Однако в чистом виде термическая полимеризация маловероятна. Обычно она сопровождается полимеризацией под влиянием катализирующих образование свободных радикалов веществ или инициаторов.

**Фотохимическая полимеризация** — это полимеризация, при которой возбуждение молекулы происходит за счет поглощения световой энергии:



При прямом поглощении кванта света фотохимическая полимеризация может происходить при температурах, при которых полимеризация, инициируемая другими методами, не протекает.

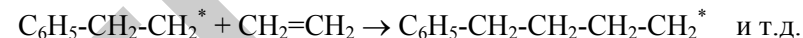
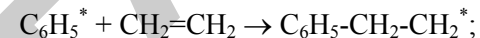
**Радиационная полимеризация** — это полимеризация, при которой образование свободных радикалов происходит под воздействием ионизирующего излучения. Стадия роста цепи протекает далее, как обычно, по радикальному механизму.

**Полимеризация под влиянием химических инициаторов** состоит в возбуждении молекул мономера веществами, способными под воздействием тепла разлагаться с образованием свободных радикалов. К таким веществам относятся неорганические и органические перекиси (перекись водорода, перекись бензоила) и др. В некоторых реакциях полимеризации радикальным инициатором может служить  $O_2$ .

Широко применяемый инициатор пероксид бензоила легко распадается при нагревании на два свободных радикала:

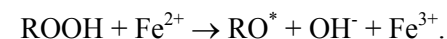


Образующиеся радикалы могут индуцировать распад перекиси бензоила. Полученные радикалы играют роль активных центров; взаимодействуя с мономером, они вызывают рост цепи:



В этом случае остатки молекулы инициатора входят в состав растущей цепи полимера.

При полимеризации часто используется окислительно-восстановительное инициирование. В результате окислительно-восстановительной реакции образуются свободные радикалы, инициирующие полимеризацию:



Окислительно-восстановительные реакции при этом характеризуются значительно меньшей энергией активации по сравнению с энергией активации термического распада перекисных соединений на свободные радикалы. Это позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах.

Данный метод полимеризации является одним из наиболее распространенных при получении полимеров.

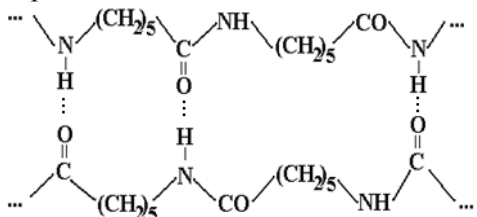
Мономерами в реакции радикальной полимеризации чаще всего являются: соединения с кратными связями (этилен  $CH_2=CH_2$ , винилхлорид  $CH_2=CHCl$ , стирол  $CH_2=CH-C_6H_5$ , изобутилен  $(CH_3)_2C=CH_2$ , метилметакрилат  $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$ , бутадиев  $CH_2=CH-CH=CH_2$ , изопрен  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ , хлоропрен  $CH_2=CCl-CH=CH_2$ , акрилонитрил  $CH_2=CH-CN$ , пропилен  $CH_2=CH-CH_3$  и др.) и соединения, содержащие неустойчивые циклы (циклопропан, окись этилена и некоторые другие).

**Ступенчатой полимеризацией** называется реакция соединения нескольких молекул, протекающая путем постепенного присоединения молекул мономера друг к другу за счет миграции какого-либо подвижного атома (большой частью атома водорода) от одной молекулы к другой.



Геометрическая форма макромолекулы также влияет на свойства полимеров. Помимо этого отдельные звенья макромолекул могут самостоятельно вступать в химические реакции, т. е. вести себя как самостоятельные единицы.

Проявление водородных связей между макромолекулами приводит к значительному повышению прочности полимеров, как это имеет место в капроне:



### Три физических состояния полимеров

В отличие от низкомолекулярных веществ высокомолекулярные соединения могут находиться лишь в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком.

Большинство аморфных полимеров в зависимости от температуры могут менять свое физическое состояние. Таких состояний три: твердое, или стеклообразное; высокоэластичное и вязкотекучее.

Стеклообразное состояние характеризуется жесткостью. Полимер не поддается растяжению, при высокой деформирующей нагрузке рвется.

Высокоэластичное состояние проявляется в способности полимера сильно вытягиваться, а затем принимать прежние (или почти прежние) размеры.

Вязкотекучее состояние отличается склонностью полимера легко деформироваться необратимо, т. е. течь.

Для многих полимеров при определенных температурах возможны все три физических состояния. Например, каучук при обычной температуре находится в высокоэластичном состоянии, при  $-73^{\circ}\text{C}$  становится твердым и хрупким, как стекло (стеклообразное состояние), при нагревании до  $180^{\circ}\text{C}$  обнаруживает способность течь необратимо (вязкотекучее состояние).

Зависимость между температурой и степенью деформации полимера для трех его состояний можно выразить графически (рисунок 20.1).

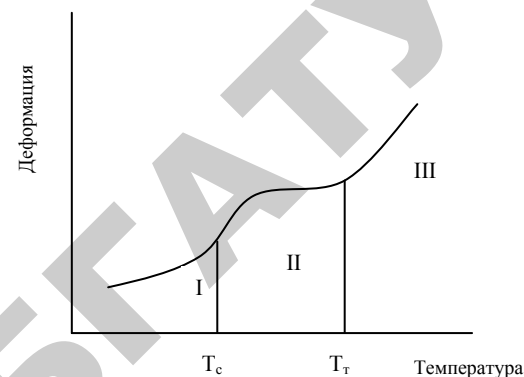


Рисунок 20.1 — Зависимость степени деформации от температуры:  
 I – стеклообразное состояние; II – высокоэластичное состояние;  
 III – вязкотекучее состояние;  $T_c$  – температура стеклования;  
 $T_m$  – температура текучести

### Отношение полимеров к нагреванию

В технологии пластмасс большое значение имеет отношение полимеров к нагреванию. По этому признаку они делятся на две группы: термопластичные и термореактивные.

Термопластичными называют смолы и пластмассы, способные размягчаться при нагревании и сохранять такое состояние достаточно длительное время. Под давлением из них можно приготовить изделие любой формы. При охлаждении масса затвердевает, сохраняя свойства и форму. Термопластичными являются многие линейные полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др.).

В связи с тем, что температуры стеклования и текучести зависят от строения макромолекул полимера, те из них, которые обладают сложной структурой, могут и не переходить в вязкотекучее состояние. Это связано с тем, что температура текучести для них выше температуры деструкции, т. е. их термического распада. Такие полимеры называют термореактивными. Примерами термореактивных материалов может служить резольная фенолформальдегидная смола.

### Реакции деструкции

Реакциями деструкции называются реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентной или ионной) возможны три механизма деструкции полимеров: радикальный, ионный и ионно-радикальный. При наличии ковалентной связи между

атомами главной цепи разрыв макромолекулы протекает с образованием свободных макрорадикалов.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв связей в цепи, различают физическую и химическую деструкцию. Физическая деструкция подразделяется на термическую, механическую, фотохимическую и деструкцию под влиянием ионизирующего излучения. Химическая деструкция протекает под действием различных химических агентов. Наиболее важными видами химической деструкции являются: окислительная деструкция, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминализ.

Деструкция, в результате которой происходит отщепление мономера, называется деполимеризацией.

В процессе переработки и при эксплуатации изделий из полимерных материалов последние подвергаются, как правило, механическому, тепловому, световому и другим видам воздействия одновременно. На практике сразу протекает несколько реакций деструкции различного типа. Например, очень часто полимер одновременно окисляется и нагревается (термоокислительная деструкция); свет катализирует реакции химической деструкции (фотоокислительная деструкция) и т. д.

Образовавшиеся в процессе деструкции макрорадикалы могут вступать в различные реакции, в результате которых получают конечные продукты линейного, разветвленного или сетчатого строения. Свободные макрорадикалы могут инициировать реакцию деструкции.

При термическом разложении полимеров образуются твердые (коксовый остаток), жидкие и газообразные вещества. Жидкие и газообразные вещества называются «летучими». Выделение последних — один из признаков разложения полимеров. Температура, при которой начинают выделяться «летучие», является температурой начала разложения полимеров. Конечным продуктом разложения любого сложного вещества (полимера) являются простые вещества (полиэтилена — углерод, водород; капрона — углерод, водород, кислород, азот). Распад на простые вещества возможен при температуре выше 3000°C.

Молекулы с более высокой молекулярной массой составляют смолистые вещества. Таким образом, при воздействии сравнительно низких температур (до 500–600°C) на полимер летучие вещества в своем составе будут содержать больше смолистых и меньше газо-

образных веществ. С повышением температуры интенсифицируется процесс образования газообразных веществ.

В зависимости от того, процесс идет в присутствии или в отсутствие кислорода воздуха, различают термическое и термоокислительное разложение.

Термическая деструкция — разложение полимерного материала под действием высоких температур в отсутствие окислителя. Возникающее при этом относительное движение фрагментов, составляющих макромолекулу, приводит к разрушению связей между отдельными из них. Термическая деструкция идет обычно по радикальному механизму. При этом наблюдается деполимеризация. При 300°C, например, полистирол деполимеризуется на 60–65%, органическое стекло — на 90–95%.

Термоокислительная деструкция — процесс разрушения макромолекул под действием высоких температур в присутствии кислорода. Этот процесс может идти при более низких температурах, чем термическая деструкция.

Первичными продуктами являются перекиси или гидроперекиси, при распаде которых образуются свободные радикалы, которые приводят к образованию различных веществ: воды, альдегидов, кетонов, спиртов и т. д.

### *Отдельные представители полимеров*

#### *Древесина*

Древесина относится к природным растительным высокомолекулярным соединениям. Древесина состоит из целлюлозы (52–59% масс.), лигнина (21–28% масс.), гемицеллюлозы, смол, терпенов и т. д.

*Лигнин* обуславливает одревенение растительных тканей, заполняет пространство между древесными клетками, где его содержание может достигать 70%. Это аморфная масса желто-коричневого цвета. Лигнин нерастворим в крепкой серной кислоте. Молекулярная масса его составляет 10 тыс. и выше. Структура точно не установлена.

*Гемицеллюлоза* представляет собой смесь сложных полисахаридов, служащих материалом для построения стенок клеток. Она неоднородна по составу и нерастворима в воде.

*Целлюлоза* — углевод, из которого строится остов растений. При полном гидролизе целиком распадается на глюкозу. Целлюлозы очень много в хлопке, льне. Минеральные кислоты ее осахаривают. Общая формула:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Древесина состоит в среднем из 49,5% масс. углерода, 6,3% масс. водорода, 44,2% масс. кислорода.

При нагревании древесины в лабораторных условиях до 110°C из нее удаляется влага. При этом происходит так называемая сушка древесины. При 150–200°C продукты разложения состоят в основном из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. При температуре более 200°C образуются газообразные горючие вещества: CO, углеводороды, H<sub>2</sub> и т. д.

### Пластмассы

Пластическими массами называют материалы, полученные на основе полимеров, содержащие различные добавки и способные под влиянием температуры и давления формоваться, становиться пластичными. В состав пластмасс, кроме полимера, как правило, входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, отвердители, смазывающие вещества и др.

В качестве наполнителей применяют порошкообразные, волокнистые и листообразные горючие и негорючие вещества. Содержание наполнителя в пластмассах достигает 30–70% масс.

Порошкообразными наполнителями могут быть вещества и материалы минерального происхождения (кварцевая мука, мел, тальк и др.) в измельченном состоянии. Они придают пластмассам теплостойкость, кислотостойкость, увеличивают твердость, а также снижают себестоимость пластмасс и повышают ее долговечность. Последнее особенно важно для пластмасс, применяемых в строительстве.

Волокнистые наполнители (хлопковые очесы, древесное, асбестовое, стеклянное волокно) также увеличивают прочность пластмасс и снижают их хрупкость, повышают теплостойкость.

Листообразными наполнителями для пластмасс является бумага, хлопчатобумажные и стеклоткани, асбестовый картон и древесный шпак.

Пластификаторы вводят в пластмассы для увеличения их прочности. Кроме того, пластификаторы улучшают другие свойства полимеров — морозостойкость, огнестойкость, стойкость к действию УФ-света, а также облегчают процесс переработки. Они должны быть совместимыми с полимерами, быть химически инертными и малолетучими. В качестве пластификаторов в пластмассах применяют главным образом сложные эфиры различных кислот, а также низкомолекулярные полиэферы.

Стабилизаторы — вещества, которые вводят в пластмассы для повышения их стойкости к действию тепла, света, кислорода воздуха и т. д., т. е. замедления старения полимера, протекающего при

переработке и эксплуатации. В качестве стабилизаторов применяют органические и металлоорганические соединения.

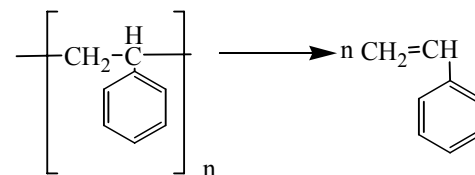
Красители и пигменты придают пластмассам определенный цвет. Они должны иметь живые тона, не давать грязноватого оттенка, обладать химической стабильностью. В качестве красителей применяют такие органические соединения, как нигрозин, пигмент желтый, в качестве пигментов — охра, сурик, умбру, ультрамарин, окись хрома, белила.

Отвердители вводят в некоторые полимеры для перевода их в неплавкое и нерастворимое состояние. В качестве последних применяют различные перекиси и гидроперекиси, третичные амины, ангидриды различных кислот и др. В ряде случаев для сокращения времени отвердевания применяют соответствующие ускорители данного процесса.

Смазывающие вещества вводят в пластмассы для предотвращения прилипания к прессформам (олеиновая кислота, стеарин и др.).

Пластмассы на основе полиэтилена устойчивы к действию растворителей и концентрированных кислот. Это хорошие диэлектрики. Температура их плавления около 300°C. При температуре выше 100°C происходит их окисление и изменение физико-химических свойств. Они горят светящимся пламенем. Данные пластмассы используются для изготовления труб, пленок электроизоляционных материалов.

Пластмассы на основе полистирола — твердые прозрачные хрупкие материалы, растворимые в бензоле, толуоле и некоторых других соединениях ароматического ряда. С целью уменьшения хрупкости проводят сополимеризацию полистирола с каучуком. Это позволяет получить ударопрочные материалы. При нагревании материала до 400°C наблюдается деполимеризация:

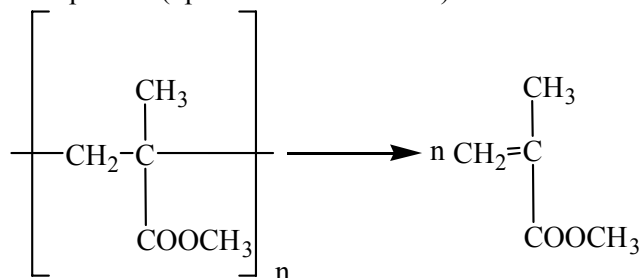


Полистирол горит сильно коптящим пламенем. Полистирол используется для изготовления ванн, раковин, деталей холодильников, облицовочной плитки, пенопласта и т. д.

Пластмассы на основе поливинилхлорида — твердые прозрачные материалы. Они не растворяются в кислотах, щелочах, в боль-



шинстве органических растворителях. Диэлектрики. Температура размягчения около 80–100°C. При температуре 120–150°C они разлагаются. При этом наряду с другими веществами, образуется HCl, в которую переходит до 95% содержащегося в материале хлора. Нагревание сопровождается вспучиванием. Пластмассы на основе поливинилхлорида без пластификатора называют винипластом, с пластификатором — пластикатом. Из данного материала получают линолеум, искусственную кожу, пленку, трубы, травильные ванны и т.д. При температуре 300°C происходит деполимеризация полиметилметакрилата (органического стекла) на 90–95%:



При этом могут образовываться и другие продукты термоокислительной деструкции. При пламенном горении в основном образуются CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Политетрафторэтилен (тефлон) — термически устойчив до 400°C.

### Волокна

Натуральные волокна могут быть:

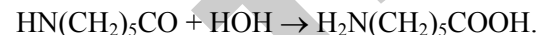
- 1) органическими (животного происхождения — шерсть, шелк; растительного происхождения — хлопок, лен и т.д.);
- 2) неорганическими (асбестовое волокно).

Химические (полученные химическим путем) волокна можно разделить на:

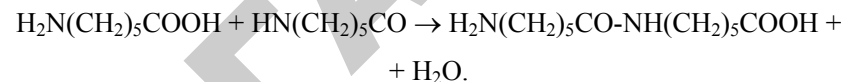
- 1) искусственные (химическая обработка природных материалов — вискозное, медно-аммиачное, ацетатное);
- 2) синтетические (получение из синтетических полимеров — капрон, анид, лавсан, полиакрилонитрил, полипропилен).

Строение волокон характеризуется упорядоченным, ориентированным вдоль оси волокна расположением множества молекул. При таком расположении между ними возникают большие силы притяжения, что обеспечивает высокую прочность волокон. Капрон получают прядением из расплава капролактама. Поликапролактамам получают полимеризацией капролактама при 250–260°C. Реакция идет

ступенчато. Вначале при взаимодействии капролактама с водой образуется аминокaproновая кислота:



Аминокaproновая кислота соединяется с другой молекулой капролактама, образуя димер:



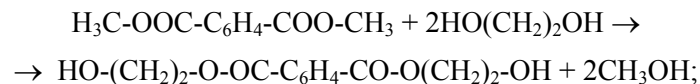
Далее димер взаимодействует с новой молекулой капролактама, образуя тример, и т. д. до образования поликапролактама.

Полученный полиамид (капрон) перерабатывают в крошку, которая затем поступает в плавильные головки, где плавится, затем продавливается через фильеры. Полученные тонкие капроновые нити обдуваются воздухом и застывают. Затем они скручиваются и вытягиваются.

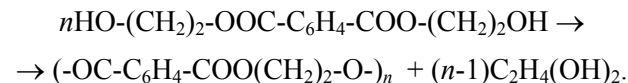
В химическом отношении капроновые волокна нестойки. Под действием кислот и щелочей, даже малой концентрации, они растворяются. Плотность их 140 кг/м<sup>3</sup>. Температура плавления 208–215°C. При 300°C волокно начинает разлагаться с выделением различных продуктов (CO, углеводороды, HCN, NO, NO<sub>2</sub> и др.). Применение: добавки в шерстяные изделия, искусственные меха, капроновые корды в шинной промышленности, тяжелые транспортные ленты, приводные ремни, спасательные веревки, рыболовные снасти.

Лавсан получают в 2 стадии:

1) получение дигликолевого эфира терефталевой кислоты из ее метилового эфира:



2) получение полиэтилентерефталата путем поликонденсации гликолевого эфира терефталевой кислоты



Лавсан по своим свойствам близок к натуральной шерсти. Он имеет высокую прочность. Изделия из него не сминаются. Из всех видов синтетических волокон лавсановое волокно наиболее терми-

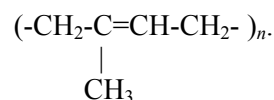
чески стойкое. Только при 180°C оно теряет 50% первоначальной прочности. Оно может работать в диапазоне температур от -70 до +175°C. Изделия из лавсана имеют высокую светостойкость. Ди-электрик.

Лавсан относится к химически устойчивым волокнам. Он стоек к действию органических и минеральных кислот. В пламени волокно плавится и воспламеняется.

Применение: гибкие рукава, корд, ленты транспортные, приводные ремни, заменитель шерстяного волокна.

### Каучуки

Натуральный каучук (изопреновый) содержится в млечном соке некоторых деревьев — каучуконосов (гевея). Добываемый из них млечный сок (латекс) содержит 5–60% масс. H<sub>2</sub>O и 35–40% масс. каучука в виде мелких глобул. Для выделения каучука латекс обрабатывают уксусной или муравьиной кислотой. В результате этого происходит коагуляция глобул. Формула:



Средняя молекулярная масса достигает 350 тыс. и более.

Длинные молекулы натурального каучука беспорядочно свернуты в клубки и непрерывно изменяют форму. Этим объясняется его высокая прочность. Но при -60°C прекращается беспорядочное движение молекул. Каучук теряет свою эластичность и становится хрупким.

По внешнему виду натуральный каучук представляет собой упругое смолоподобное вещество светло-коричневого цвета. Он хорошо растворяется во многих органических растворителях: углеводородах (предельных и ароматических), в простых и сложных эфирах и т. д. В спиртах и минеральных маслах набухает. Плотность составляет 910–914 кг/м<sup>3</sup>. При 120°C он размягчается, а при дальнейшем нагревании переходит в коричневую смолистую жидкость. При 250°C происходит его разложение с выделением газообразных и жидких продуктов. В основном это изопрен C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, дипентен и др. Натуральный каучук не проводит электрический ток, является газонепроницаемым веществом.

Каучук является реакционноспособным материалом. Взаимодействует с водородом, галогенами, галогеноводородами и нитросо-

единениями и т. д. Особенно активно воздействует на него кислород и другие окислители. Скорость окисления увеличивается в присутствии солей меди, железа, марганца, кобальта.

Различные перекисные соединения действуют на каучук еще более активно, чем атмосферный кислород.

Синтетические каучуки в сравнении с натуральными обладают определенными преимуществами.

1. Их производство может быть организовано в любых масштабах, независимо от климатических условий.

2. Синтетический каучук можно получить с заранее заданными свойствами.

3. Производство более экономичное.

Но вместе с тем имеются и недостатки.

1. Малая клейкость.

2. Пониженная эластичность.

3. Более низкая прочность.

Сырьем для производства могут выступать:

– бутадиен, получаемый из бутана, этанола, ацетилена;

– изопрен, получаемый из крекинг-газов;

– хлоропрен, получаемый из ацетилена и хлора;

– стирол, получаемый конденсацией бензола и этилена в присутствии AlCl<sub>3</sub>;

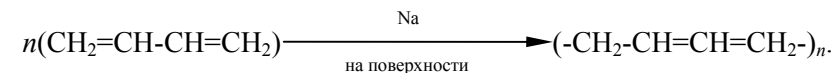
– акрилонитрил, получаемый путем каталитического дегидрирования этиленциангидрина.

Натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) получают по методу Лебедева:

1) получение бутадиена путем каталитического дегидрирования этилового спирта:



2) полимеризация бутадиена

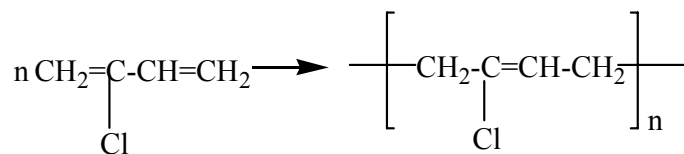


Средняя молекулярная масса может достигать 130 тыс. и более.

Это каучук общего назначения, нашедший применение в резиновой, кабельной, обувной промышленности. Из него готовят мягкие и эбонитовые изделия, резиновую обувь, наружные оболочки различных кабелей и т. д.

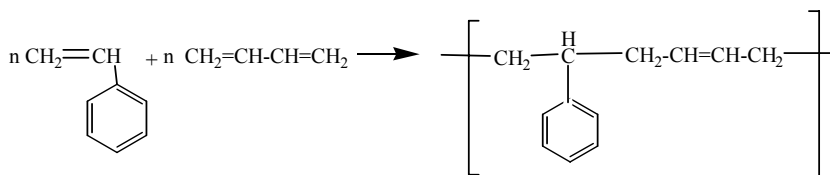
Резины из СКБ содержат до 60% масс. сажи, хорошо сопротивляются тепловому старению и деформациям.

Процесс полимеризации хлоропреновых каучуков ведут в эмульсии при 40°C:



Применение: резиновая и кабельная промышленность (ремни, транспортные ленты, рукава, формовые изделия, наружные оболочки кабелей, специальные озоно- и маслостойкие изделия).

Бутадиен-стирольный каучук (СКС) является продуктом сополимеризации бутадиена со стиролом, содержание последнего достигает 20–40%.



Молекулярная масса достигает значений 150–200 тыс.

Бутадиен-стирольный каучук хорошо растворяется в углеводородах и хлорированных углеводородах, бензине. Каучуки СКС горючи. Они горят ярким, сильно коптящим пламенем. При определенных условиях каучук СКС склонен к самовозгоранию.

Каучук СКС уступает натуральному по эластичности, теплоустойчивости и клейкости. Резины из СКС по морозостойкости в большинстве случаев уступают натуральным. По износостойкости, сопротивлению тепловому, озоновому и естественному старению, паро- и водонепроницаемости каучуки СКС превосходят натуральные. Работоспособность шин из них на 10% больше, чем из других эмульсионных каучуков общего назначения.

#### Экологические аспекты использования полимеров и материалов на их основе

Важной экологической проблемой, связанной с использованием полимерных материалов, является скопление твердых отходов, среди которых значительную часть составляют изделия из пластмасс, обладающих чрезвычайно высокой устойчивостью. Только ничтожная часть этих синтетических и природных полимеров поступает на переработку. Остальное сжигают, закапывают, бросают. Ликвидация

этих отходов сжиганием небезопасна для окружающей среды и не всегда возможна. В то же время среди полимеров есть и такие, для которых в природе нет микроорганизмов, способных их разрушить. Результатом этого является накопление не разлагаемых веществ; некоторые из них со временем могут давать токсичные продукты или мутагенные вещества. Часть таких отходов сбрасывают в мировой океан. Последствия этого — гибель многих видов представителей животного мира. В масштабах планеты «пластиковая» чума представляет более серьезную опасность для морских животных и птиц, чем загрязнение моря нефтью или химическими веществами.

В настоящее время на замену традиционным создаются новые полимерные материалы, способные после использования разрушаться под воздействием света, тепла или специальных бактерий. Однако пока стоимость таких материалов выше обычных, и поэтому они не нашли широкого применения. Но экологическое производство со временем, несомненно, должно стать выгодным и экономически.

#### Распознавание пластмасс

**Полиэтилен**  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  легче воды, плотность находится в пределах 0,92–0,96 г/см<sup>3</sup> (в зависимости от способа получения). Жирный на ощупь, при нагревании размягчается (температура плавления 108–140°C), горит голубоватым пламенем с запахом расплавленного парафина. Растворим в концентрированной уксусной кислоте, частично растворяется при нагревании в толуоле, четыреххлористом углероде.

**Поливинилхлорид**  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$  (винипласт, пластикат)



Представляет собой тонкий белый порошок, растворимый при нагревании в ССl<sub>4</sub> и дихлорэтано. Плотность кабельного пластиката из поливинилхлорида составляет 1,36 г/см<sup>3</sup>. Изделия из поливинилхлорида размягчаются при 50–60°C и начинают разлагаться при температуре выше 140°C.

Частично растворяется в хлорированных углеводородах.

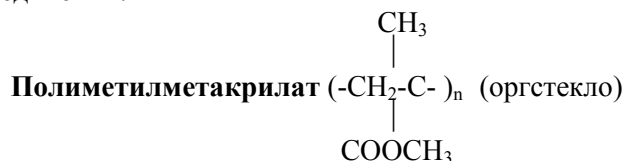
**Полистирол**  $(-\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$  обладает плотностью 1,03–1,1 г/см<sup>3</sup>.



При нагревании до 85–110°C размягчается, распространяя резкий своеобразный запах стирола.

Кроме аморфного полистирола существует и кристаллический (изотактический) полистирол с температурой плавления 220–230°C.

Изделия из полистирола хрупки, при постукивании звенят, пленка из полистирола дребезжит. Полистирол бывает прозрачным и непрозрачным. Пропускает до 90% видимого света. Деполимеризуется при нагревании до 300°C с образованием мономера и других соединений.



Внешне похож на прозрачный полистирол. Отличить его от полистирола можно по отсутствию звонкости и хрупкости. Плотность полиметилметакрилата 1,18–1,20 г/см<sup>3</sup>. Пропускает 73,5% УФ-лучей (обычное стекло 0,6%). При нагревании до 125°C размягчается, при 300°C деполимеризуется с образованием мономера. Растворяется в хлорированных углеводородах.

**Политетрафторэтилен** (-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (фторопласт-4, тефлон) представляет собой рыхлый, волокнистый порошок. Изделия, полученные из него, обладают плотностью от 1,83 до 2,30 г/см<sup>3</sup>. Фторопласт плавится при температуре 327°C, а выше 415°C разлагается. Жирный на ощупь, матового цвета, напоминает воск, не горит, не растворяется ни в одном из растворителей. На него не действуют кислоты, щелочи, окислители.

**Фенопласты** окрашены в темные цвета, не плавятся и не растворяются в растворителях. В пламени горят с резким запахом фенола и формальдегида.

**Аминопласты** окрашены в светлые тона, не плавятся, не растворяются в растворителях. Горят с трудом, при разложении образуют летучие продукты щелочного характера — аммиак и амины.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Получение фенолформальдегидной смолы (опыт проводят под тягой!)

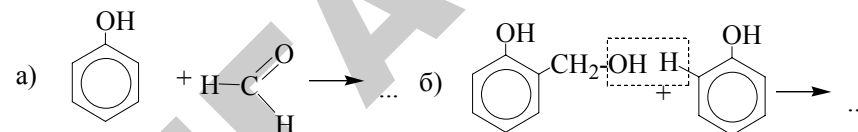
##### Выполнение опыта

Поместить в пробирку 2,5 г кристаллического фенола и добавить 5 мл 40%-ного водного раствора формальдегида (формалина) и 7–8 капель соляной кислоты (1 : 1). Смесь нагревать до начала бурной реакции (жидкость при этом должна стать мутной). После охлаждения

пробирки с содержимым слить верхний слой и вылить смолу на лист картона.

##### Наблюдения и выводы

Написать схемы реакций образования фенолформальдегидной смолы:



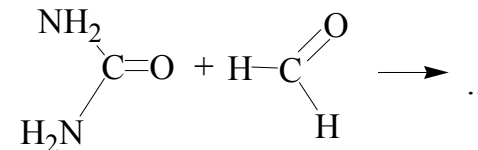
#### Опыт 2. Получение мочевиноформальдегидной смолы (опыт проводят под тягой)

##### Выполнение опыта

Насыпать в пробирку 2 г мочевины и прилить 3 см<sup>3</sup> 40%-ного раствора формальдегида. Смесь осторожно нагреть над пламенем горелки в течение 1–2 мин.

##### Наблюдения и выводы

Что наблюдается? Какого цвета получилась смола? Написать схему реакции образования мочевиноформальдегидной смолы:



#### Опыт 3. Деполимеризация полиметилметакрилата

##### Выполнение опыта

Поместить в колбу с отводной трубкой и нисходящим холодильником мелкие кусочки полимера и соединить холодильник с приемником (рисунок 20.1).

Во избежание обугливания полимера установить колбу на асбестовую сетку и осторожно нагреть. В приемнике собирается жидкость с эфирным запахом.

##### Наблюдения и выводы

Проверить температуру кипения полученного метилметакрилата. Написать уравнение реакции деполимеризации полиметилметакрилата.

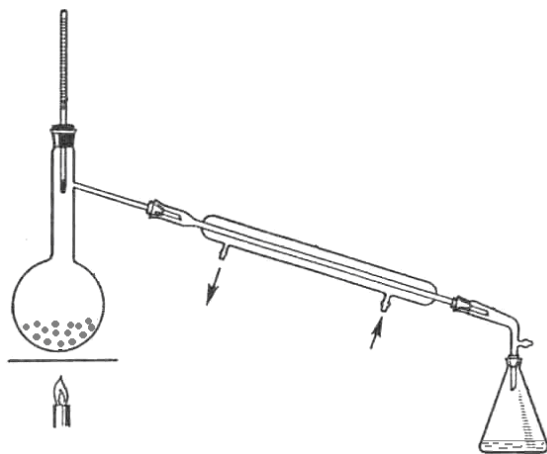


Рисунок 20.2 — Схема лабораторной установки

#### Опыт 4. Растворимость пластмасс

##### Выполнение опыта

а) кусочки полиэтилена поместить в пробирки: с ацетоном; дихлорэтаном; концентрированной уксусной кислотой и изопропиловым спиртом;

б) кусочки оргстекла поместить в пробирку с дихлорэтаном.

##### Наблюдения и выводы

а) через 45 мин проверить, изменилось ли состояние полиэтилена в данных растворителях. Какой вывод можно сделать о растворимости полиэтилена?

б) наблюдать характер растворения оргстекла.

#### Опыт 5. Взаимодействие пластмасс с кислотами и щелочами, окислителями

##### Выполнение опыта

Кусочки полиэтилена поместить в пробирки с концентрированными растворами:  $H_2SO_4$ ;  $HNO_3$ ;  $NaOH$  и раствором  $KMnO_4$ .

##### Наблюдения и выводы

Наблюдаются ли изменения полиэтилена в данных условиях?

#### Опыт 6. Распознавание волокон

##### Выполнение опыта

Получив набор волокон, подвергнуть их последовательно исследованию по предлагаемому алгоритму, приведенному в таблице.

| № п/п | Название пластмассы                        | Характер горения                                                                                                  | Отношение к нагреванию                                                   | Реакция на продукты разложения                                                                              |
|-------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.    | Полиэтилен                                 | Горит синеватым пламенем, распространяя слабый запах горящего парафина. При горении образуются капли полиэтилена. | Размягчается, возможно вытягивание нитей.                                | Обесцвечивает раствор $KMnO_4$ и бромную воду.                                                              |
| 2.    | Поливинилхлорид                            | Горит коптящим пламенем.                                                                                          | Размягчается при $50-60^{\circ}C$ , выше $110-120^{\circ}C$ разлагается. | Выделяющийся хлороводород окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, обнаруживается раствором $AgNO_3$ . |
| 3.    | Полистирол                                 | Горит коптящим пламенем, распространяя специфический запах. Продолжает гореть вне пламени.                        | Размягчается, легко вытягивается в нити.                                 | Деполимеризуется, мономер обесцвечивает раствор $KMnO_4$ и бромную воду.                                    |
| 4.    | Полиметилметакрилат (оргстекло ПММК)       | Горит желтым с синей каймой у краев пламенем с характерным потрескиванием, распространяя резкий запах.            | Размягчается при сильном нагревании.                                     | Деполимеризуется, мономер обесцвечивает раствор $KMnO_4$ и бромную воду.                                    |
| 5.    | Целлулоид                                  | Горит очень быстро, оставляя следы золы.                                                                          | Разлагается.                                                             | Деполимеризуется, мономер обесцвечивает раствор $KMnO_4$ и бромную воду.                                    |
| 6.    | Фенолформальдегидные смолы (фенопласты)    | Горят, распространяя резкий запах фенола. Постепенно гаснут вне пламени.                                          | Разлагаются при сильном нагревании.                                      | Деполимеризуются, мономеры обесцвечивают раствор $KMnO_4$ и бромную воду.                                   |
| 7.    | Мочевинформальдегидные смолы (аминопласты) | Почти не горят, обугливаются, распространяя резкий запах.                                                         | Разлагаются при сильном нагревании.                                      | Окрашивают лакмусовую бумажку в синий цвет.                                                                 |

##### Наблюдения и выводы

Какова природа полученных волокон?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Г. Общая химия. – М., 2002.
2. Коровин Н.В. Курс химии. – М., 2002.
3. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1973. – 551 с.
4. Бутылина И.Б., Врублевский А.В., Котов Г.В. Общая и специальная химия. Лабораторный практикум: Учебное пособие. – Мн.: УП «Донарит», 2002. – 116 с.
5. Корнилова Н.Н., Полушкина С.И. Лабораторный практикум по курсу «Общая химия». – Мн.: БГАТУ, 2003.
6. Бутылина И.Б., Кобяшева С.В. Органическая химия. Лабораторный практикум. Ч. I. Алифатические углеводороды. – МГЭУ им.А.Д.Сахарова, 2006. – 47 с.
7. Близнюк Н.И., Бурак Г.А., Гранщикова И.М., Яглов В.Н. и др. Методические указания к лабораторным работам по курсу общая химия.- Мн.: Белорусская государственная политехническая академия, 1996. – 91с.
8. Новиков Г.И., Орехова С.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии. – Мн.: Вышэйшая школа, 1984. – 160 с.
9. Бутылина И.Б., Врублевский А.В. Общая и специальная химия. Учебно-методическое пособие для изучения темы «Полимеры и материалы на их основе». – Мн.: КИИ, 2000. – 38 с.

## Приложение 1

Растворимость солей и оснований (при 18°C)  
(р – растворимое; м – малорастворимое; н – нерастворимое)

| Анионы                                      | Катионы         |                |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|---------------------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                             | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Pb <sup>2+</sup> |
| F <sup>-</sup>                              | р               | Р              | р               | н                | н                | н                | М                | м                | н                |
| Cl <sup>-</sup>                             | р               | Р              | н               | р                | р                | р                | Р                | р                | м                |
| Br <sup>-</sup>                             | р               | Р              | н               | р                | р                | р                | Р                | р                | м                |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | р               | Р              | р               | р                | р                | р                | Р                | р                | р                |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | р               | Р              | м               | р                | р                | р                | Р                | р                | р                |
| S <sup>2-</sup>                             | р               | Р              | н               | р                | р                | н                | Р                | н                | н                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | р               | Р              | м               | р                | н                | р                | Н                | р                | н                |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | р               | Р              | н               | н                | н                | -                | Н                | н                | н                |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | р               | Р              | н               | р                | р                | р                | Н                | р                | н                |
| CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>            | р               | Р              | м               | р                | р                | р                | Р                | р                | р                |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | м               | Р              | н               | н                | н                | н                | Н                | н                | н                |
| OH <sup>-</sup>                             | р               | Р              | м               | н                | м                | н                | Р                | н                | н                |

Приложение 2

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  
в водных растворах по отношению к нормальному  
водородному электроду, В

| Элемент | Реакция                                                                                         | $\phi^0$ , В |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Ag      | $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$                                                                   | 0,80         |
| Al      | $\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$                                                               | -1,66        |
|         | $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Al} + 3\text{OH}^-$                                        | -2,31        |
| Au      | $\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$                                                               | 1,50         |
|         | $\text{Au}^{3+} + 2e = \text{Au}^+$                                                             | 1,41         |
|         | $\text{Au}^+ + e = \text{Au}$                                                                   | 1,50         |
| B       | $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$                     | -0,87        |
|         | $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{B} + 4\text{OH}^-$                   | -1,79        |
| Ba      | $\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$                                                               | -2,90        |
| Be      | $\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$                                                               | -1,85        |
| Bi      | $\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$                                                               | 0,21         |
| Br      | $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$                                                               | 1,09         |
| C       | $\text{HCHO} + \text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{OH}$                                          | 0,19         |
|         | $\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCHO}$                                                 | -0,01        |
|         | $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                      | 0,19         |
|         | $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{CHO}$                             | -0,12        |
|         | $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$                               | -0,12        |
|         | $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}$                                                 | -0,20        |
|         | $2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$                              | -0,49        |
| Ca      | $\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$                                                               | -2,87        |
| Cd      | $\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$                                                               | -0,40        |
| Ce      | $\text{Ce}^{3+} + 3e = \text{Ce}$                                                               | -2,40        |
| Cl      | $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$                                                               | 1,36         |
| Co      | $\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$                                                           | 1,81         |
|         | $\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$                                                               | -2,78        |
| Cr      | $\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$                                                               | -0,74        |
|         | $\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$                                                           | -0,41        |
|         | $\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$                                                               | -0,91        |
|         | $\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$                   | 0,94         |
|         | $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}^{3+} + 4\text{OH}^-$                     | -1,20        |
|         | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$        | 1,33         |
|         | $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ | -0,13        |
| Cs      | $\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$                                                                   | -2,19        |

Продолжение приложения 2

| Элемент                                                                   | Реакция                                                                                | $\phi^0$ , В |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Cu                                                                        | $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$                                                      | 0,34         |
|                                                                           | $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$                                                          | 0,52         |
|                                                                           | $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$                                                     | 1,53         |
| F                                                                         | $\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$                                                        | 2,87         |
| Fe                                                                        | $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$                                                  | 0,77         |
|                                                                           | $\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$                                                      | -0,04        |
|                                                                           | $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$                                                      | -0,44        |
|                                                                           | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$                        | 0,36         |
| Ga                                                                        | $\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$                                                      | -0,56        |
| Ge                                                                        | $\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$                                                      | 0            |
| H                                                                         | $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$                                                        | 0            |
| Hg                                                                        | $\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$                                                      | 0,85         |
|                                                                           | $\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$                                                   | 0,79         |
|                                                                           | $2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$                                              | 0,91         |
| In                                                                        | $\text{In}^+ + e = \text{In}$                                                          | -0,14        |
|                                                                           | $\text{In}^{3+} + 3e = \text{In}$                                                      | -0,34        |
|                                                                           | $\text{In}^{3+} + 2e = \text{In}^+$                                                    | -0,44        |
| Ir                                                                        | $\text{Ir}^{3+} + 3e = \text{Ir}$                                                      | 1,15         |
| I                                                                         | $\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$                                                        | 0,54         |
| K                                                                         | $\text{K}^+ + e = \text{K}$                                                            | -2,93        |
| Li                                                                        | $\text{Li}^+ + e = \text{Li}$                                                          | -3,04        |
| Mg                                                                        | $\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$                                                      | -2,37        |
| Mn                                                                        | $\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$                                                      | -1,19        |
|                                                                           | $\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$                                                  | 1,51         |
|                                                                           | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$               | 1,23         |
|                                                                           | $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{Mn}^{3+}$                                       | 0,95         |
|                                                                           | $\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$           | 0,58         |
|                                                                           | $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$            | 2,26         |
|                                                                           | $\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$                                               | 0,56         |
|                                                                           | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$               | 1,69         |
| $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | 1,60                                                                                   |              |
|                                                                           | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$             | 1,51         |
| N                                                                         | $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$          | -3,04        |
|                                                                           | $\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$          | -1,16        |
|                                                                           | $\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e = 2\text{NH}_4^+$                                       | 0,26         |
|                                                                           | $\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6e = 2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^-$                  | -0,76        |
|                                                                           | $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$        | 0,10         |
|                                                                           | $\text{N}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$ | 0,42         |

Продолжение приложения 2

| Элемент                                                                     | Реакция                                                                                    | $\varphi^0$ , В |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Na                                                                          | $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$                                                              | -2,71           |
| Nb                                                                          | $\text{Nb}^{3+} + 3e = \text{Nb}$                                                          | -1,10           |
| Ni                                                                          | $\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$                                                          | -0,23           |
|                                                                             | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + e = [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$                        | -0,82           |
| O                                                                           | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$                                      | 1,23            |
|                                                                             | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$                                     | 0,40            |
|                                                                             | $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$                                     | 0,68            |
|                                                                             | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$                            | 1,77            |
| Os                                                                          | $\text{Os}^{2+} + 2e = \text{Os}$                                                          | 0,85            |
| P                                                                           | $\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$                         | -0,89           |
|                                                                             | $\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{PH}_3$                                                | 0,06            |
|                                                                             | $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$                  | -0,51           |
|                                                                             | $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$    | -0,28           |
|                                                                             | $\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$    | -0,50           |
|                                                                             | $\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$    | -1,57           |
| Pb                                                                          | $\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$                                                          | -0,13           |
|                                                                             | $\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$                                                     | 1,80            |
|                                                                             | $\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}$                                                          | 0,84            |
|                                                                             | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$                   | 1,46            |
|                                                                             | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,68            |
|                                                                             | $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$                        | 0,25            |
| Pd                                                                          | $\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$                                                          | 0,99            |
|                                                                             | $\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$                           | 0,90            |
| Pt                                                                          | $\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$                                                          | 1,19            |
| Rb                                                                          | $\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$                                                              | -2,93           |
| S                                                                           | $\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$                                                            | -0,48           |
|                                                                             | $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$                                         | 0,14            |
|                                                                             | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$           | 0,50            |
|                                                                             | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$         | 0,17            |
|                                                                             | $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$             | -0,93           |
|                                                                             | $2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$  | 0,29            |
|                                                                             | $2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$ | -0,76           |
|                                                                             | $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$                     | 0,36            |
|                                                                             | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$                                       | 2,0             |
|                                                                             | $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$           | 0,45            |
| $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 0,15                                                                                       |                 |
| Sc                                                                          | $\text{Sc}^{3+} + 3e = \text{Sc}$                                                          | -2,10           |

Окончание приложения 2

| Элемент | Реакция                                                                       | $\varphi^0$ , В |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Se      | $\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$                                             | -0,92           |
|         | $\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{Se}$                          | -0,40           |
|         | $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$ | 0,74            |
| Sn      | $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$                                             | -0,14           |
|         | $\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$                                        | -0,15           |
|         | $\text{Sn}^{4+} + 4e = \text{Sn}$                                             | 0,01            |
| Sr      | $\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$                                             | -2,89           |
| Te      | $\text{Te} + 2e = \text{Te}^{2-}$                                             | -1,14           |
| Ti      | $\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$                                             | -1,63           |
|         | $\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$                                         | -0,37           |
| Th      | $\text{Th}^{4+} + 4e = \text{Th}$                                             | 1,90            |
| Tl      | $\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$                                                 | -0,34           |
|         | $\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$                                           | 1,28            |
| U       | $\text{U}^{3+} + 3e = \text{U}$                                               | -1,80           |
|         | $\text{U}^{4+} + e = \text{U}^{3+}$                                           | -0,64           |
| V       | $\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$                                               | -1,20           |
|         | $\text{V}^{3+} + e = \text{V}^{2+}$                                           | -0,26           |
| Y       | $\text{Y}^{3+} + 3e = \text{Y}$                                               | -2,37           |
| Zn      | $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$                                             | -0,76           |
|         | $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$                      | -1,25           |
|         | $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$     | -1,22           |
|         | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e = \text{Zn} + 4\text{NH}_3(\text{p})$   | -1,04           |
| Zr      | $\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$                                             | -1,53           |



Приложение 3

Электрохимический ряд напряжений металлов ( $\varphi^0$ , В)  $Me^{n+}/Me$

|           |           |          |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Li</b> | <b>Rb</b> | <b>K</b> | <b>Ba</b> | <b>Sr</b> | <b>Ca</b> | <b>Na</b> | <b>Mg</b> | <b>Al</b> | <b>Mn</b> | <b>Zn</b> | <b>Cr</b> | <b>Fe</b> | <b>Cd</b> | <b>Co</b> | <b>Ni</b> | <b>Sn</b> | <b>Pb</b> |
| -3,04     | -2,93     | -2,93    | -2,90     | -2,89     | -2,87     | -2,71     | -2,36     | -1,66     | -1,18     | -0,76     | -0,74     | -0,44     | -0,40     | -0,28     | -0,25     | -0,14     | -0,13     |

|              |
|--------------|
| $2H^+ / H_2$ |
| 0            |

|           |           |           |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Bi</b> | <b>Cu</b> | <b>Ag</b> | <b>Hg</b> | <b>Pd</b> | <b>Pt</b> | <b>Au</b> |
| 0,21      | 0,34      | 0,80      | 0,85      | 0,99      | 1,19      | 1,50      |

РЕПОЗИТОРИЙ БГАТУ

Приложение 4

Константы диссоциации кислот, оснований и воды, К

| Кислоты и основания, их ионы | Формула                                       | Степень диссоциации                         | t, °C | К                      |                       |
|------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|------------------------|-----------------------|
| Азотистая                    | HNO <sub>2</sub>                              | -                                           | 12    | 4,60·10 <sup>-4</sup>  |                       |
| Борная                       | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                | I                                           | 20    | 7,30·10 <sup>-10</sup> |                       |
|                              | H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | II                                          | 20    | 1,80·10 <sup>-13</sup> |                       |
|                              | HBO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                | III                                         | 20    | 1,60·10 <sup>-14</sup> |                       |
| Бромноватистая               | HBrO                                          | -                                           | 25    | 2,06·10 <sup>-9</sup>  |                       |
| Иодная                       | HIO <sub>4</sub>                              | -                                           | 25    | 2,30·10 <sup>-2</sup>  |                       |
| Иодноватая                   | HIO <sub>3</sub>                              | -                                           | 25    | 1,69·10 <sup>-1</sup>  |                       |
| Иодноватистая                | HIO                                           | -                                           | 25    | 2,30·10 <sup>-11</sup> |                       |
| Кремневая                    | H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>               | I                                           | 30    | 2,20·10 <sup>-10</sup> |                       |
|                              | H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | II                                          | 30    | 2,00·10 <sup>-12</sup> |                       |
|                              | H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | III                                         | 30    | 1,00·10 <sup>-12</sup> |                       |
|                              | HSiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>               | IV                                          | 30    | 1,00·10 <sup>-12</sup> |                       |
| Пероксид водорода            | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | -                                           | 25    | 2,40·10 <sup>-12</sup> |                       |
| Сернистая                    | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                | I                                           | 25    | 1,30·10 <sup>-2</sup>  |                       |
|                              | HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | II                                          | 25    | 5,00·10 <sup>-6</sup>  |                       |
| Сероводород                  | H <sub>2</sub> S                              | I                                           | 18    | 9,10·10 <sup>-8</sup>  |                       |
|                              | HS <sup>-</sup>                               | II                                          | 18    | 1,10·10 <sup>-12</sup> |                       |
| Угольная                     | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                | I                                           | 25    | 4,31·10 <sup>-7</sup>  |                       |
|                              | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | II                                          | 25    | 5,61·10 <sup>-11</sup> |                       |
| Уксусная                     | CH <sub>3</sub> COOH                          | -                                           | 18    | 1,80·10 <sup>-5</sup>  |                       |
|                              | Фосфорная                                     | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>              | I     | 25                     | 7,50·10 <sup>-3</sup> |
|                              |                                               | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | II    | 25                     | 6,20·10 <sup>-8</sup> |
| Фосфористая                  | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | III                                         | 18    | 2,20·10 <sup>-13</sup> |                       |
|                              | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>                | I                                           | 18    | 1,00·10 <sup>-2</sup>  |                       |
|                              | H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | II                                          | 18    | 2,60·10 <sup>-7</sup>  |                       |
| Хлорноватистая               | HClO                                          | -                                           | 18    | 2,90·10 <sup>-8</sup>  |                       |
| Щавелевая                    | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | I                                           | 25    | 5,90·10 <sup>-2</sup>  |                       |
|                              | HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | II                                          | 25    | 6,40·10 <sup>-5</sup>  |                       |
| Гидроксид аммония            | NH <sub>4</sub> OH                            |                                             | 25    | 1,79·10 <sup>-5</sup>  |                       |
| Гидроксид цинка              | Zn(OH) <sub>2</sub>                           |                                             | 25    | 4,40·10 <sup>-5</sup>  |                       |
| Ион гидроксицинка            | ZnOH <sup>+</sup>                             |                                             | 25    | 1,50·10 <sup>-9</sup>  |                       |
| Гидроксид свинца             | Pb(OH) <sub>2</sub>                           |                                             | 25    | 9,60·10 <sup>-1</sup>  |                       |
| Ион гидроксосвинца           | PbOH <sup>+</sup>                             |                                             | 25    | 3,00·10 <sup>-8</sup>  |                       |
| Вода                         | H <sub>2</sub> O                              |                                             | 22    | 1,68·10 <sup>-16</sup> |                       |

Приложение 5

Плотность растворов некоторых кислот и оснований (при 15°C)

| Массовая доля, % | Плотность, г/см <sup>3</sup> |                                |                  |       |       |
|------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|
|                  | HCl                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | KOH   | NaOH  |
| 4                | 1,019                        | 1,027                          | 1,022            | 1,033 | 1,046 |
| 8                | 1,039                        | 1,055                          | 1,044            | 1,065 | 1,092 |
| 12               | 1,059                        | 1,083                          | 1,068            | 1,100 | 1,137 |
| 16               | 1,079                        | 1,112                          | 1,093            | 1,137 | 1,181 |
| 20               | 1,100                        | 1,143                          | 1,119            | 1,176 | 1,225 |
| 24               | 1,121                        | 1,174                          | 1,145            | 1,217 | 1,268 |
| 28               | 1,142                        | 1,205                          | 1,171            | 1,263 | 1,310 |
| 32               | 1,163                        | 1,238                          | 1,198            | 1,310 | 1,352 |
| 36               | 1,183                        | 1,273                          | 1,225            | 1,358 | 1,395 |
| 40               |                              | 1,307                          | 1,251            | 1,411 | 1,437 |
| 44               |                              | 1,342                          | 1,277            | 1,460 | 1,478 |
| 48               |                              | 1,380                          | 1,303            | 1,511 | 1,519 |
| 52               |                              | 1,419                          | 1,328            | 1,564 | 1,560 |
| 56               |                              | 1,460                          | 1,351            | 1,616 | 1,601 |
| 60               |                              | 1,503                          | 1,373            |       | 1,643 |
| 64               |                              | 1,547                          | 1,394            |       |       |
| 68               |                              | 1,594                          | 1,412            |       |       |
| 72               |                              | 1,640                          | 1,429            |       |       |
| 76               |                              | 1,687                          | 1,445            |       |       |
| 80               |                              | 1,732                          | 1,460            |       |       |
| 84               |                              | 1,776                          | 1,474            |       |       |
| 88               |                              | 1,808                          | 1,486            |       |       |
| 92               |                              | 1,830                          | 1,496            |       |       |
| 96               |                              | 1,840                          | 1,504            |       |       |
| 100              |                              | 1,838                          | 1,522            |       |       |

Приложение 6

Степень диссоциации кислот и оснований  
в 0,1 н. растворах при 18°C

| Название                   | Формула                        | Степень диссоциации (%) |
|----------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Соляная кислота            | HCl                            | 92                      |
| Азотная кислота            | HNO <sub>3</sub>               | 92                      |
| Серная кислота             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 58                      |
| Фосфорная кислота          | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 26                      |
| Уксусная кислота           | CH <sub>3</sub> COOH           | 1,3                     |
| Угльная кислота            | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 0,17                    |
| Сероводородная кислота     | H <sub>2</sub> S               | 0,07                    |
| Цианистоводородная кислота | HCN                            | 0,007                   |
| Сернистая кислота          | H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | 20                      |
| Гидроксид калия            | KOH                            | 89                      |
| Гидроксид натрия           | NaOH                           | 84                      |
| Гидроксид бария            | Ba(OH) <sub>2</sub>            | 77                      |
| Гидроксид кальция          | Ca(OH) <sub>2</sub>            | 90 (0,01 н.)            |
| Гидроксид аммония          | NH <sub>4</sub> OH             | 1,3                     |

Приложение 7

Зависимость давления насыщенного  
водяного пара от температуры

| Температура, °C | Давление,<br>мм рт. ст. | Температура, °C | Давление,<br>мм рт. ст. |
|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| 15              | 12,79                   | 23              | 21,07                   |
| 16              | 13,63                   | 24              | 22,38                   |
| 17              | 14,53                   | 25              | 23,76                   |
| 18              | 15,48                   | 26              | 25,21                   |
| 19              | 16,48                   | 27              | 26,74                   |
| 20              | 17,54                   | 28              | 28,35                   |
| 21              | 18,65                   | 29              | 30,04                   |
| 22              | 19,83                   | 30              | 31,82                   |

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Учебное издание

Бутылина Ирина Брониславовна  
Полушкина Светлана Ивановна

**ХИМИЯ.  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Учебное пособие*

**ХИМИЯ.  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Ответственный за выпуск *А.В. Новиков*  
Корректура, компьютерная верстка *Ю.П. Каминская*

*Издано в редакции авторов*

Подписано в печать 13.02.2009 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 8,72. Уч.-изд. л. 6,82. Тираж 100 экз. Заказ 172.

Издатель и полиграфическое исполнение  
Белорусский государственный аграрный технический университет  
ЛИ № 02330/0131734 от 10.02.2006. ЛП № 02330/0131656 от 02.02.2006.  
Пр-т Независимости, 99, к. 2, 220023, г. Минск.

**МИНСК  
2009**