

**Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана**

Методические указания

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ ХИМИИ
ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ**

Часть 2

Москва

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

2008

Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ ХИМИИ
ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ**

Часть 2

Под редакцией *Г.Н. Фадеева*

Методические указания

Москва

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ 2

Предисловие.....	3
Методика проведения лабораторного практикума по химии.....	4
Блок-модуль № 1.....	10
Работа № 1. Важнейшие классы химических соединений.....	10
Работа № 2. Свойства s-металлов. Жесткость воды.....	23
Блок-модуль № 2.....	28
Работа № 3. Свойства p-элементов.....	28
Работа № 4. Свойства d-элементов. 1-я часть.....	37
Работа № 5. Свойства d-элементов. 2-я часть.....	39
Блок-модуль №3.....	41
Работа № 6. Коррозия металлов и сплавов.....	41
Работа № 7. Защита металлов от коррозии.....	49
Блок-модуль № 4.....	53
Работа № 8. Гальванические элементы.....	53
Работа № 9. Электролиз.....	
Использованная литература.....	76

УДК 541 (076.5)

ББК 24.1

Л12

Рецензенты – *А.Н. Морозов, В.Н. Шаповал*

Л12. Лабораторный практикум по курсу химии для технических университетов: Методические указания/ Березина С.Л., Голубев А. М., Гончаренко Е.Е., Горшкова В.М., Горячева В.Н., Двудичанская Н.Н., Елисеева Н.М., Ермолаева В.И., Овчаренко Л.П., Погромская Н.Н., Сабельникова Т.М. Татьяна И.В., Тверитинов В.Н., Фадеев Г.Н., Хмарцева Л.П.

Под ред. Г.Н. Фадеева.- Ч. 2.-М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005, -00 с.: 00 ил.

Лабораторный практикум по курсу химии для технических университетов включает экспериментальные работы, выполняемые студентами приборостроительных и машиностроительных факультетов МГТУ им. Н.Э. Баумана при изучении химии во втором семестре первого курса.

Проводимые лабораторные работы охватывают основные разделы курса и знакомят студентов с основными законами химии, прививают им навыки исследовательской экспериментальной работы.

Следует обратить внимание на предварительную подготовку к лабораторной работе, заполнению лабораторного журнала и выполнение самостоятельной работе по самоконтролю, заключающемуся в письменном ответе на вопросы, относящиеся к пониманию и выполнению лабораторной работы.

Для студентов приборостроительных, машиностроительных и других родственных специальностей технических университетов.

Ил.00. Табл.00

Авторы лабораторного практикума

Часть 2

Светлана Львовна Березина

Александр Михайлович Голубев

Евгения Евгеньевна Гончаренко

Вера Минировна Горшкова

Валентина Николаевна Горячева

Наталья Николаевна Двудичанская

Нелли Михайловна Елисеева

Виолетта Ивановна Ермолаева

Наталья Николаевна Погромская

Людмила Петровна Овчаренко

Тамара Михайловна Сабельникова

Лариса Евгеньевна Слынько

Ирина Васильевна Татьяна

Валерий Николаевич Тверитинов

Герман Николаевич Фадеев

Людмила Алексеевна Хмарцева

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вторая часть лабораторного практикума включает в себя девять лабораторных работ по курсу химии, выполняемых студентами первого курса во втором семестре учебного года. Представленные лабораторные работы соответствуют программам курсов химии для машино- и приборостроительных специальностей МГТУ им. Н.Э.Баумана и других технических университетов.

Практически все работы представленного лабораторного практикума первоначально были выполнены в виде отдельных методических указаний к каждой работе и многократно отрабатывались в течение ряда лет. Достоинством методических указаний является достаточно полное описание теоретических основ каждой работы. Сформулированы контрольные вопросы и задачи к каждой из лабораторных работ, включенных в данный практикум.

В целом 2-ю часть лабораторного студенческого практикума по курсу химии можно рассматривать не только как учебное пособие для студентов приборостроительных и машиностроительных специальностей МГТУ им. Н.Э. Баумана, но и рекомендовать для других технических университетов.

Методика проведения лабораторного практикума по химии

На кафедре химии МГТУ им. Н.Э.Баумана принята рейтинговая система баллов. Такая система позволяет студентам постоянно контролировать результаты своих усилий. Стимулирует ритмичную работу в течение всего семестра и всего курса обучения химии. Делает открытым процесс получения оценки. Иначе говоря, облегчает студентам трудности обучения, помогает равномерно и добросовестно работающим студентам получить зачет сразу по окончании лабораторного практикума и даже экзаменационную оценку досрочно, т.е. еще до окончания семестра.

1. Выполнение лабораторных работ

Студент допускается к выполнению лабораторной работы при **наличии подготовленного лабораторного журнала**, включающего:

- название лабораторной работы, цель, краткие теоретические сведения,
- практическую часть (название опытов, таблицы и проч.)
- ответы на предлагаемые вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы.

Студент, не подготовившийся к выполнению лабораторной работы, готовится к ней во время занятия под наблюдением преподавателя и допускается к работе только в том случае, если остается достаточно времени для ее выполнения. Если времени на выполнение лабораторной работы недостаточно, то студент направляется на отработку пропущенной работы в другую группу по расписанию работы преподавателя (или направляется в другую группу по договоренности с преподавателем). Выполнение работы подтверждается преподавателем или заведующим лабораторией в идее записи на отработанной работе: «Отработано, дата, подпись». Сумма баллов, выделенная на выполнение работы, при этом снижается на 50%.

Студент выполняет лабораторную работу, внося в практическую часть отчета необходимые сведения: уравнения реакций, наблюдения, расчеты, графики, заполняет таблицы, делает необходимые выводы. В конце занятия преподаватель оценивает работу определенной суммой баллов и ставит свою подпись.

Преподаватель в конце занятия выдает каждому студенту 2-4 индивидуальных задачи, решение которых студент представляет преподавателю на следующем занятии. Правильное решение задач оценивается определенной суммой баллов и засчитывается преподавателем как защита выполненной лабораторной работы.

Студенты, не защитившие лабораторные работы в срок и не набравшие необходимой суммы баллов, защищают все выполненные лабораторные работы на занятии, выделенном как защита блока лабораторных работ. Студенты, уже защитившие часть лабораторных работ, защищают последнюю из выполненных работ. Защита выполненных лабораторных работ допускается не более двух раз и оценивается при этом минимальным количеством баллов.

Лабораторный практикум считается выполненным, если студент отработал и защитил все лабораторные работы, набрав при этом минимально необходимую сумму баллов.

2. Методика проведения лабораторной работы, выполняемой микрометодом

Химическая реакция при микрометоде проводится либо в микропробирке, либо на стеклянной пластине или специальном планшете. При проведении реакции в микропробирке необходимое количество реактива вводится в пробирку по каплям с помощью капилляра или пипетки.

В случае необходимости (указано в опыте), перемешивание раствора производится легким встряхиванием пробирки, при этом не допускается разбрызгивания раствора. Проведение реакций на стеклянной пластине

предусматривает высушивание тщательно вымытой пластины для предотвращения растекания капель по ее поверхности.

При нанесении реактивов - во избежание их загрязнения - капилляр или кончик пипетки не должны касаться пластины или ранее нанесенных капель. Последовательность и количество наносимых капель указывается в опыте.

Реакция осуществляется путем простого совмещения капель всех реагентов. Перемешивание раствора при необходимости производится стеклянной палочкой в течение нескольких секунд до слияния капель. Опыты могут выполняться на затемненной стеклянной пластине для лучшего наблюдения выпадения осадка (указано в опыте).

По окончании проведения опытов студент обязан привести свое рабочее место в порядок. Очистить и вытереть лабораторный стол. Стеклянные пластины и пробирки промываются водопроводной и дистиллированной водой и высушиваются.

3. Домашнее задание

Домашнее задание выдается студенту на 5-6 неделе и представляет индивидуальный набор задач. Номера выданных вариантов записываются преподавателем в групповой лабораторный журнал.

Решение домашнего задания студентом выполняется в отдельной тонкой тетради или на отдельных листах, при этом на титульном листе указывается группа, ФИО студента и преподавателя, № варианта и №№ задач. Решение **каждой задачи выполняется на отдельном листе** с обязательным наличием условия задачи. Решение задачи должно быть подробным с подстановкой числовых данных и указанием размерности в ответе.

Полностью выполненное домашнее задание принимается с обязательным собеседованием (защитой) и оценивается определенной суммой баллов. При неправильном первоначальном решении задач (незачете) домашнее задание

возвращается студенту для доработки и в дальнейшем **оценивается минимальной суммой баллов.**

4. Допуск к экзамену

Студент допускается к экзамену после выполнения лабораторного практикума и выполнения контрольного мероприятия (домашнего задания или рубежной контрольной работы) при условии набора определенной минимальной суммы баллов.

Рубежная контрольная работа проводится в форме письменной работы, которая включает вопросы и задачи, соответствующие содержанию лабораторных работ и домашнего задания. Если студент выполнил контрольную работу не полностью, то он может получить допуск к экзамену после собеседования с преподавателем или переписав работу повторно.

5. Рейтинг

Рейтинг 2-ого семестра составляет 50 баллов, из них на лабораторные работы отводится 20 баллов, домашнее задание или рубежный контроль – 30 баллов. Каждая лабораторная работа оценивается максимальной суммой в 5 баллов, из которых 2 балла это подготовка и выполнение лабораторной работы, в 3 балла – оценивается защита лабораторной работы. Минимальная сумма баллов за отдельную работу – 2,5 балла. Минимальная сумма за все 4 лабораторные работы – 10 баллов. Минимальная сумма за домашнее задание 2-го семестра или рубежный контроль – 20 баллов. Итоговая минимальная сумма за выполнение заданий 2-го семестра – 30 баллов.

Для студентов специальностей БМТ и Э-9 практикум 2-го семестра включает пять работ. Каждая отдельная лабораторная работа оценивается в 4 балла (2 балла - подготовка и выполнение, 2 балла - защита); минимальная общая сумма за выполнение всех лабораторных работ практикума - 10 баллов. Домашнее задание и рубежный контроль у студентов этих специальностей оценивается так же, как и у всех – 20 баллов. Минимальная итоговая оценка – 30 баллов. Для

получения допуска к экзамену студенту по результатам обоих семестров надо иметь не менее 90 баллов. Максимальная сумма допуска к экзамену составляет 150 баллов. Студент может получить экзаменационную оценку досрочно, набрав определенную сумму баллов, которая определяется как сумма рейтинга 1- и 2-ого семестров и составляет соответственно:

- **140-144 баллов – оценка «хорошо», после собеседования с лектором,**
- **145 и более баллов – оценка «отлично», после собеседования с лектором.**

5. Экзамен

Экзамен является основной итоговой формой проверки знаний. **Оценивается в первую очередь умение студентов владеть полученными знаниями по химической дисциплине.** Способность применить их при решении задач, отражающих прикладное значение той или иной специальности.

Особенно ценится активное стремление овладеть фундаментальным химическим образованием. Этому способствует участие студентов в таких формах внеаудиторной работы, как *участие в олимпиаде по химии*, проводимой в середине второго семестра, а так же *выступление на научно-методической студенческой конференции «Студенческая весна»*, проводимой каждый год по приказу Ректора МГТУ им. Н.Э. Баумана. Полученные результаты оцениваются в баллах и прибавляются к итоговому Рейтингу, что позволяет получать оценки еще до экзамена - по результатам работы в течение всего учебного года.

БЛОК-МОДУЛЬ № 1

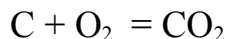
РАБОТА № 1

Важнейшие классы химических соединений

Цель работы - практическое применение способов получения оксидов, гидроксидов, кислот и солей. Изучение их свойств и отличительных особенностей.

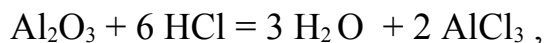
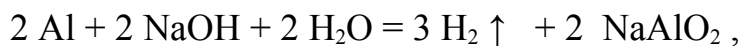
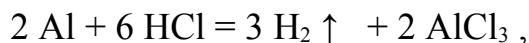
Теоретическая часть

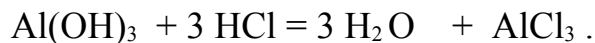
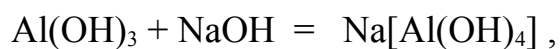
По своему химическому поведению в реакциях, все химические элементы периодической системы Д.И. Менделеева подразделяются на металлы, неметаллы и амфотерные элементы. Следует сразу же усвоить разницу понятий: *химический элемент и простое вещество*. Так для известной реакции углерода с кислородом:



годиться любая из пяти известных аллотропических модификаций простого вещества углерода – алмаз, графит, уголь, карбин, фуллерен – результат будет один и тот же. Однако на практике вряд ли можно будет воспользоваться алмазом, обычно ограничиваются углем.

Границу между металлами и неметаллами, а особенно между амфотерными элементами и металлами провести довольно трудно. Однако, по химическим свойствам, проявляемым ими при химических взаимодействиях, это можно сделать с достаточно большим основанием. Соединения амфотерных элементов, а в некоторых случаях и их простые вещества, способны реагировать, как с кислотами, так и с основаниями. Например, алюминий, его оксид и гидроксид - все проявляют амфотерные свойства:





Практически все химические элементы имеют соединения с кислородом, называемые оксидами. Те из них, которым соответствуют кислоты или основания, называются, соответственно, кислотными или основными. Есть, однако, оксиды, для которых не имеется ни кислот, ни солей: CO, NO, NO₂ и другие.

Среди солей следует различать:

кислые – NaHCO₃ , Ca(HCO₃)₂ , NaHSO₄

средние (нормальные) – Na₂CO₃ , Na₂SO₄

основные – (CuOH)₂CO₃ , Al(OH)₂Cl и другие.

Как видно, отличие между ними состоит в том, что в кислых солях имеется атом водорода, оставшийся незамещенным; в основных – гидроксогруппа, а в нормальных - нет и того, ни другого. Довольно часто эти соли получаются по одной и той же реакции, но при различном соотношении реагирующих компонентов.

При проведении лабораторной работы следует записывать уравнения соответствующих реакций и отмечать изменения, происходящие в реакционном сосуде.

Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

1. Перечислите признаки–изменения, по которым судят о протекании химических реакций?
2. Какие вы знаете способы получения оксидов?
3. Какие вы знаете способы получения кислот?
4. Какие вы знаете способы получения оснований?
5. Какие вы знаете способы получения солей?

6. Что такое индикаторы, каковы их главные особенности, позволяющие их использовать для идентификации соединений, образующихся в результате химического взаимодействия?
7. Перечислите известные вам индикаторы и укажите, в каких случаях ими можно пользоваться?
8. Какие классы химических соединений, кроме перечисленных в теоретическом разделе данной работы, вам известны?
9. Напишите формулы известных вам пероксидов, гидридов и других соединений.
10. Напишите уравнение реакций с водой пероксидов Na_2O_2 и K_2O_4 . Укажите в чем отличие их взаимодействия от реакции оксидов тех же элементов.
11. Напишите уравнение реакций с водой гидридов LiH и CaH_2 .

Практическая часть

Получение и свойства оксидов

Опыт 1. Получение оксидов реакцией соединения.

- а) Получение оксида магния. *Опыт проводите над асбестовой сеткой.* Стружку сплава магния возьмите тигельными щипцами и внесите в пламя горелки. Магний быстро сгорает ярким белым пламенем (магниева вспышка), образец сплава покрывается белым налетом оксида магния. Напишите реакцию образования оксида.
- б) Получение гидроксида магния. Осторожно опустите стружку с образовавшимся оксидом в пробирку с дистиллированной водой. Добавьте 2-3 капли фенолфталеина, который является индикатором на наличие ионов гидроксида. Отметьте окраску раствора. Напишите уравнение реакции образования гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- в) Получение оксида меди. Возьмите тигельными щипцами кусочек медной фольги или тонкой медной пластины и прокалите в пламени горелки до

образования черного налета оксида меди CuO . Напишите реакцию образования оксида меди.

г) Налейте в пробирку 2-3 мл разбавленной соляной кислоты и опустите в нее прокаленный кусочек меди с черным налетом оксида. Обратите внимание на исчезновение черного налета. Отметьте появление окраски раствора, характерной для ионов меди. Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида меди с соляной кислотой. Сделайте вывод о характере оксида: основной он или кислотный.

Опыт 2. Получение оксида реакцией разложения.

а) Возьмите тигельными щипцами кусочек мела и прокалите его в пламени горелки. Напишите реакцию разложения карбоната кальция CaCO_3 .

б) Осторожно опустите прокаленный мел в пробирку с дистиллированной водой. Добавьте 2-3- капли фенолфталеина, который является индикатором на ионы гидроксида. Отметьте окраску раствора. Напишите уравнение реакции образования гидроксида кальция Ca(OH)_2 .

Получение и свойства гидроксидов металлов

Опыт 3. Получение гидроксида никеля. *Опыт выполняется капельным методом!*

а) Внесите в три ячейки капельного планшета по 2 капли раствора соли никеля. Добавьте в каждую ячейку по 1 - 2 капли раствора гидроксида натрия NaOH . Отметьте цвет образовавшегося осадка гидроксида никеля. Напишите уравнение реакции.

б) Проверьте растворимость гидроксида никеля в кислоте и в избытке щелочи. Для этого добавьте в одну ячейку 2-3 капли NaOH , а в другую - 2-3 капли соляной кислоты. По результатам опыта определите характер гидроксида никеля Ni(OH)_2 и уравнение соответствующей реакции.

Опыт 4. Получение гидроксида алюминия. *Опыт выполняется капельным методом!*

а) Внесите в три ячейки капельного планшета по 2 капли раствора соли алюминия. Добавьте в каждую ячейку по 1 - 2 капли раствора гидроксида натрия NaOH. Обратите внимание на агрегатное состояние образовавшегося осадка гидроксида алюминия. Напишите уравнение реакции.

б) Подтвердите **амфотерность** гидроксида алюминия его растворением в избытке щелочи и кислоте. Для этого добавьте в одну ячейку 2-3 капли NaOH, а в другую - 2-3 капли соляной кислоты. По результатам опыта укажите характер гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и напишите уравнения соответствующих реакций.

Опыт 5. Получение гидроксида меди.

а) В пробирку налейте 1-2 мл раствора соли меди и добавьте 3-4 мл раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет образовавшегося осадка и запишите уравнение реакции образования гидроксида меди.

б) Закрепите пробирку в деревянном держателе или в винтовом зажиме, укрепленном на штативе. Осторожно и медленно нагрейте, избегая вскипания раствора (сначала прогрейте всю пробирку, а затем объем её, содержащий осадок). Обратите внимание на изменение цвета осадка при появлении окраски, характерной для оксида меди CuO. Запишите реакцию разложения гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Получение и свойства некоторых кислот

Опыт 6. Получение уксусной кислоты. В пробирку поместите небольшое количество кристаллического ацетата натрия CH_3COONa и по каплям прилейте соляной кислоты. Обратите внимание на появление запаха уксуса. Напишите уравнение реакции получения уксусной кислоты в молекулярной, ионной и сокращенно-ионной форме.

Опыт 7. Получение угольной кислоты. В пробирку поместите небольшой кусочек мела и прилейте немного соляной кислоты. Опишите происходящие

явления. Напишите уравнения происходящих процессов в молекулярной, ионной и сокращенно-ионной форме.

Получение и свойства солей

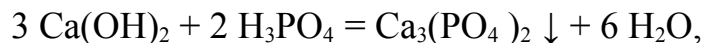
Опыт 8. Получение нормальной (средней) соли. *Опыт выполняется капельным методом!*

Внесите в ячейку капельного планшета 1-2 капли соли бария и добавьте 1 каплю раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Отметьте характерную плотность и цвет образующегося осадка сульфата бария BaSO_4 . Напишите уравнение реакции в молекулярной, ионной и сокращенно-ионной форме.

Опыт 9. Получение основной соли. *Опыт выполняется капельным методом!*

Внесите в ячейку капельного планшета 1-2 капли соли кобальта и добавьте **только** 1 каплю раствора гидроксида натрия. Обратите внимание на голубой цвет основной соли кобальта. В избытке гидроксида натрия при добавлении еще 1-2 капель NaOH цвет образовавшейся при этом нормальной (средней) соли кобальта становится иным. Напишите получение основной и средней соли кобальта молекулярными, ионными и сокращенно-ионными уравнениями.

Опыт 10. Получение кислой соли. В пробирку налейте 2-3 мл насыщенного раствора гидроксида кальция (известковое молоко). Добавьте *по каплям* раствор фосфорной кислоты. Обратите внимание сначала на выпадение осадка средней соли фосфата кальция по реакции:



а затем на растворение этого осадка в избытке фосфорной кислоты:



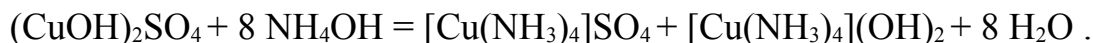
с образованием раствора кислой соли дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Напишите уравнения реакций в ионной и сокращенно-ионной форме.

Опыт 11. Получение комплексной соли. В пробирку налейте 2 мл раствора сульфата меди и добавьте немного водного раствора аммиака, представляющего

собой раствор гидроксида аммония NH_4OH . Отметьте окраску образовавшегося осадка основной соли меди гидроксосульфата:



Добавьте избыток раствора аммиака до растворения осадка и изменение цвета раствора из-за образования комплексной соли тетрааммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$:



Контрольные вопросы и задачи

для защиты лабораторной работы

1. Выпишите оксиды, полученные вами при выполнении данной лабораторной работы, и охарактеризуйте их?
2. Выпишите гидроксиды, полученные вами при выполнении данной лабораторной работы, и охарактеризуйте их?
3. Выпишите кислоты, полученные вами при выполнении данной лабораторной работы, и охарактеризуйте их?
4. Выпишите соли, полученные вами при выполнении данной лабораторной работы, и охарактеризуйте их?
5. Сколько солей может образовывать гидроксид алюминия при реакции с хлористоводородной кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Учитывая, что фосфорная кислота трехосновна, запишите возможные её реакции с гидроксидом калия.
7. Могут ли образовываться кислые или основные соли при реакциях приведенных ниже оснований с хлористоводородной и серной кислотами: KOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$? Ответ поясните уравнениями соответствующих реакций.

8. Формула дигидроксосульфата алюминия следующая $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$.
Определите, сколько молей гидроксида алюминия и серной кислоты необходимо для его получения?

Работа № 2

Свойства s-металлов. Жесткость воды

Цель работы - знакомство со свойством воды - жесткостью. Основные понятия, методы определения жесткости и способы её устранения, примеры расчетов.

Теоретическая часть

У элементов, открывающих каждый новый период химических элементов, начинается заполнение s-орбитали нового энергетического слоя. Поэтому элементы 1А и 2А главных подгрупп являются самыми активными типичными металлами. Одной из особенностей их соединений является большая растворимость в воде. Жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция, магния и железа – карбонатов, гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов.

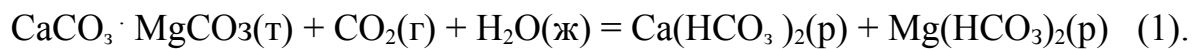
Различают два вида жесткости: **карбонатную** (или временную) и **некарбонатную** или остаточную (**постоянную**).

Сумма временной и постоянной жесткостей составляет общую жесткость. По ГОСТ 6055-86 определены две размерности единиц измерения жесткости: 1 ммоль/л или 1 моль/м³ эквивалентов ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} или Fe^{2+} (см. [1] с.465; [2] с.404).

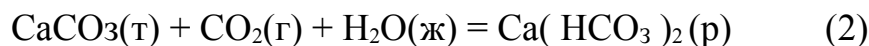
Карбонатная жесткость (временная, устранимая) $H_{\text{карб}}$ - обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция, магния и железа.

В природных процессах при контакте твердых карбонатных пород (известняки, доломиты, магнезиты) с водой и окисью углерода атмосферы

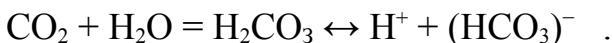
происходит образование гидрокарбонатов



Равновесие реакции:



сильно смещено влево. Наличие свободной углекислоты в воде:

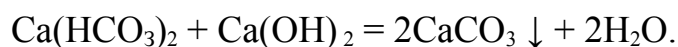
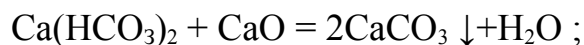


Увеличение парциального давления CO_2 и понижение температуры смещает равновесие (1) вправо. Это, как следствие, приводит к образованию гидрокарбонатов кальция, магния, железа в природной воде и обеспечивает карбонатную жесткость воды.

Устраняется временная жесткость:

а) кипячением, т.е. равновесие (1) при повышении температуры смещается влево и соли в виде карбонатов выпадают в осадок (накипь);

б) известкованием - добавлением негашеной CaO и гашеной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ извести.

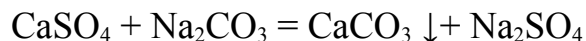


При обработке воды известью, как видно из приведенных уравнений, устраняется только временная жесткость.

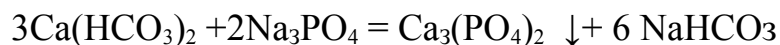
Некарбонатная жесткость (постоянная) $H_{\text{некарб}}$ - обуславливается, прежде всего, наличием в воде сульфатов, а также хлоридов и нитратов ионов кальция, магния, железа.

Удаляется некарбонатная жесткость химическими средствами:

а) добавлением рассчитанного количества соды (Na_2CO_3)



б) добавлением фосфатов натрия



Использование фосфатов натрия предпочтительнее, так как фосфаты кальция, магния и железа менее растворимы, чем соответствующие им карбонаты и гидроксиды. Сравните приведенные ниже произведения растворимости ПР упомянутых веществ.

$$\begin{aligned} \text{ПР} (\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) &= 1,0 \cdot 10^{-25}; \text{ПР} (\text{CaCO}_3) = 4,4 \cdot 10^{-9}; \text{ПР} (\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = 3,9 \cdot 10^{-26}; \\ \text{ПР} (\text{Mg}(\text{OH})_2) &= 6,8 \cdot 10^{-12}; \text{ПР} (\text{MgCO}_3) = 7,9 \cdot 10^{-6}; \text{ПР} (\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2) \sim 10^{-11}; \\ \text{ПР} (\text{FePO}_4) &= 1,1 \cdot 10^{-26}; \text{ПР} \text{Fe}(\text{OH})_2 = 7,9 \cdot 10^{-16}; \text{ПР} \text{FeCO}_3 = 2,9 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Для *одновременного устранения карбонатной и некарбонатной жесткости, т.е. общей жесткости*, в промышленности применяют различные методы, из которых наибольшее распространение получили химический – добавление химических реагентов - и физико-химический – пропускание воды через ионообменные смолы, чаще всего искусственного приготовления:

химический - известково-содовый метод термохимического умягчения - заключается в обработке воды смесью CaO и Na_2CO_3 при нагревании;

ионообменный метод - основан на способности ионообменных смол, цеолитов, алюмосиликатов обменивать свои ионы на ионы, содержащиеся в воде при пропускании очищаемой воды через колонку ионита (катионита, анионита). Количественной характеристикой ионитов является обменная емкость ϵ , выражаемая в ммоль эквивалентов иона на один грамм или литр ионита [ммоль экв/г] и [ммоль экв/л]. Величину обменной емкости рассчитывают из соотношения:

$$\epsilon = H_{\text{общ}} \cdot V(\text{H}_2\text{O}) / m.$$

Общая жесткость - сумма карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости

$$H_{\text{общ}} = H_{\text{карб}} + H_{\text{некарб}}$$

Определение карбонатной жесткости. Количественно карбонатную жесткость определяют объемным методом титрования (титриметрический метод, кислотно-основное титрование). Суть метода - определение

концентрации содержащихся в воде солей.

Молярная концентрация (C_m) - количество вещества в одном литре раствора (моль/л).

Молярная концентрация эквивалента ($C_{мэ}$), *нормальная концентрация* (N) - количество вещества эквивалента в одном литре раствора (моль экв/л).

Количество вещества эквивалента $n_{эkv}$ - отношение массы вещества (m) к молярной массе эквивалента $M_{эkv}$:

$$n_{эkv} = m / M_{эkv} .$$

Эквивалент (химический эквивалент) - условная частица, соответствующая (эквивалентная) одному иону (атому) водорода в обменных реакциях или одному электрону - в окислительно-восстановительных. *Закон эквивалентов* - все вещества, вступившие во взаимодействие ($A+B=C$), реагируют и образуются в эквивалентных отношениях: $n_{эkv}(A) = n_{эkv}(B) = n_{эkv}(C)$

Закон эквивалентов в методе объемного титрования - **отношение молярных концентраций эквивалента** (нормальностей) N реагирующих растворов **обратно пропорционально** участвующим в реакции объемам:

$$N_1 / N_2 = V_2 / V_1 \quad \text{или} \quad N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 ;$$

Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

1. Чем обусловлена жесткость воды?
2. В каких единицах измеряется жесткость воды?
3. Какими солями обусловлена временная, и какими солями – постоянная жесткость воды?
4. Какая вода считается: очень мягкой, мягкой, жесткой, очень жесткой?
5. Какие способы умягчения воды вы можете предложить для устранения временной жесткости?
6. Какие вы знаете способы умягчения воды с целью устранения постоянной жесткости?
7. Есть ли способы устранения общей жесткости воды?

8. В каких производствах и как используется деионированная вода?
9. Какой тип жесткости – временную или постоянную - содержат: дождевая или снеговая вода; минеральная вода; морская вода?
10. Какой водой лучше утолять жажду и почему?

Практическая часть

Опыт1. Определение временной жесткости воды. Пробы воды объемом $V_{\text{пр}} = 100 \text{ мл}$ набирают в пипетку и наливают в две одинаковые колбы по 100мл воды. В каждую добавляют по 2-3 капли индикатора *метилоранж*. По каплям из бюретки (*предварительно следует записать начальный уровень в бюретке*) добавляют - **при постоянном перемешивании** - 0,1 нормальный раствор соляной кислоты (0,1н HCl) до изменения окраски раствора в колбе. Постоянно проводите сравнение со вторым раствором, который может служить контрольным.

Определяют объем раствора соляной кислоты V_{HCl} , пошедший на титрование. Проведите опыт, используя вторую пробу воды. Возьмите среднеарифметическое значение из двух опытов. Суммарное уравнение реакции, протекающей при титровании воды раствором соляной кислоты:



$$N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = N(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}), \text{ где } N(\text{H}_2\text{O}) = H_{\text{карб}}$$

$$H_{\text{карб}} = N(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) / V(\text{H}_2\text{O})$$

$$H_{\text{карб}} = 0,1 \cdot V(\text{HCl}) / 100$$

Определение временной жесткости сводится к определению концентрации солей в «чистой воде» т.е. определению количества вещества эквивалента бикарбонат-иона в 1 литре «чистой воды»:

Опыт 2. Определение общей жесткости воды (трилонометрический метод). Определение проводится аналогично описанному выше для

карбонатной жесткости. Так же производим титрование, но вместо кислоты в качестве рабочего раствора – титранта – берем 0,05 н. раствор Трилона Б. Это динатриевая соль органической *этилендиаминтетрауксусной кислоты*. Она хорошо растворима в воде.

Трилон Б способен образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и других металлов. При этом два иона натрия замещаются на один двухзарядный ион металла, находящегося в растворенном виде в воде.

Индикатором в используемом в данной работе трилонометрическом методе служит краситель *Эриохром черный Т*. С катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , присутствующими в воде он образует комплексные соединения, придающие водному раствору вино-красный цвет. При прибавлении *трилона Б* происходит разрушение комплексов красителя *Эриохрома черного* с катионами и образование комплексов ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} уже с *трилоном Б*.

В точке эквивалентности комплексы с *эриохромом черным* окончательно разрушаются и цвет раствора переходит из вино-красного в сине-голубой с зеленоватым оттенком. Следует иметь ввиду, что точному определению общей жесткости воды мешают ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . При тщательном анализе их осаждают небольшим количеством раствора сульфата натрия и выпавший осадок отделяют от анализируемого раствора.

Пробы воды объемом $V_{\text{пр}} = 100$ мл набирают в пипетку и наливают в две одинаковые колбы по 100мл воды. В каждую добавляют по 5 мл *буферного раствора* и 3-4 капли раствора индикатора *Эриохрома черного*.

По каплям из бюретки (***предварительно следует записать начальный уровень в бюретке***) добавляют - **при постоянном перемешивании** - 0,05 нормальный раствор *трилона Б* ($N_{\text{тр.Б}} = 0,05$ н.) до изменения **от одной капли** окраски раствора в колбе с *винно-красного* сначала до *фиолетового*. Подождите в течение 1-2 минут, перемешивая раствор, но не титруя его. Если цвет раствора

не стал сине-голубым, добавьте еще несколько капель раствора *трилона Б* из бюретки. *Постоянно проводите сравнение со вторым раствором, который служит контрольным.*

Определяют объем $V_{\text{тр.Б}}$ раствора *трилона Б*, пошедший на титрование по разнице объемов в бюретке в начале и в конце титрования. Проведите опыт, используя вторую пробу воды. Возьмите среднеарифметическое значение из двух опытов. Расчеты ведутся аналогично расчетам в опыте 1.

$$N_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} = N(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}),$$

$$\text{где } N(\text{H}_2\text{O}) = H_{\text{пост.}}$$

$$H_{\text{пост.}} = N_{\text{тр.Б}} \cdot V_{\text{тр.Б}} / V(\text{H}_2\text{O});$$

$$H_{\text{карб}} = 0,05 \cdot V(\text{HCl}) / 100.$$

Так как во втором опыте определяется сумма временной и постоянной жесткостей:

$$H_{\text{общ}} = H_{\text{карб}} + H_{\text{пост.}},$$

то можно определить постоянную жесткость по разности

$$H_{\text{пост.}} = H_{\text{общ}} - H_{\text{карб}}.$$

В предположении, что концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде одинакова, рассчитайте содержание этих ионов каждого по отдельности в единицах жесткости – ммоль экв. ионов / л или моль экв. ионов / м³.

Опыт 3. Химические методы устранения постоянной (некарбонатной) жесткости. Устранение производится химическими реагентами–осадителями. Они реагируют с находящимися в воде сульфатами и хлоридами ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и образуют с ними малорастворимые соединения.

Опытным путем предлагается определить эффективность действия осадителя - соды Na_2CO_3 . Концентрация раствора составляет $N(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2$ н.. Необходимо подсчитать число капель раствора соды, пошедшее на осаждение того или иного иона из раствора.

В чистые пробирки при помощи пипетки вносите по 5 мл растворов

CaSO_4 ; MgSO_4 ; CaCl_2 . По каплям пипеткой добавляете 0,2 н. Na_2CO_3 до полного выпадения осадков. Результаты наблюдений занесите в таблицу и сделайте вывод о сравнительной растворимости солей.

Состав исходного раствора	Осадитель	Уравнение химической реакции	Число капель осадителя	Выводы о сравнительной растворимости
0,35 М р-р MgSO_4	0,2 н. р-р Na_2CO_3			
0,35 М р-р CaCl_2	0,2 н. р-р Na_2CO_3			
Насыщенный р-р MgSO_4	0,2 н. р-р Na_2CO_3			

Контрольные вопросы и задачи

для защиты лабораторной работы

1. Почему морская вода считается жесткой, а дождевая и снеговая – мягкой?
2. Какую жесткость можно устранить добавлением к воде гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а какую добавлением соды Na_2CO_3 . Ответ подтвердите уравнениями соответствующих реакций.
3. Один из современных способов устранения ионов из воды – использование ионообменных смол. Объясните принцип их действия.
4. Жесткость природной воды обусловлена содержанием в ней карбонатов железа (II) и составляет 5 единиц. Рассчитайте массу соли и количество ионов железа (в молях) в 1 литре воды.
5. Какую массу соды Na_2CO_3 надо добавить к ведру воды объемом 10 литров, чтобы устранить жесткость, составляющую 5 моль экв/м³ ?
6. Какая масса катионита, имеющего обменную емкость 5 ммоль экв/г , нужна для умягчения 1 кубического метра воды с $H_{\text{общ}} = 10$ ед. жесткости ?
7. Рассчитайте обменную емкость катионита марки КУ-2, если его полное насыщение наступает после пропускания через колонку, содержащую 100 г этого ионита, 25 л воды с $H_{\text{общ}} = 12$ ед. жесткости

8. При кипячении 120 л воды, карбонатная жесткость которой составляет 40 ммоль/л, выделилось 216,8 г осадка смеси карбоната кальция и гидрокарбоната магния. Определите массу каждого из компонентов осадка.

РАБОТА № 3

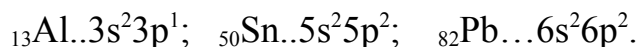
Свойства p-элементов

(на примере Al, Sn, Pb)

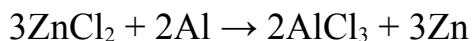
Цель работы – ознакомление со свойствами p-элементов и их соединений.

Теоретическая часть

Атомы изучаемых p-металлов на внешнем электронном уровне имеют следующее расположение p-электронов:

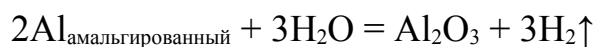


Алюминий – активный металл; воздухе покрыт прочной оксидной пленкой Al_2O_3 ($\Delta_f H^0_{298} = -1645$ кДж/моль) предохраняющей его от дальнейшей коррозии. Наличие на поверхности алюминия прочной оксидной пленки не позволяет осуществлять пайку алюминия низкотемпературными припоями (на основе олова). В таких случаях возможно применение реактивно-флюсовой пайки, основанной на восстановлении металла их флюса, при этом металл становится припоем. Например, при температуре 673 К алюминий вытесняет цинк из расплава соли (флюса) по реакции:

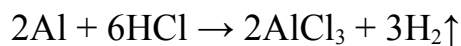


Образовавшийся цинк является припоем, соединяющим детали из алюминия.

Алюминий относится к числу химически активных металлов, он сильный восстановитель ($E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66\text{В}$) и разлагает воду с выделением водорода:



Алюминий – амфотерный химический элемент, способный растворяться в кислотах и щелочах. Алюминий вытесняет водород из кислот слабых окислителей HCl, H₂SO₄(p):

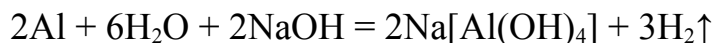


Разбавленную азотную кислоту он восстанавливает до N₂O и частично до NH₃ :

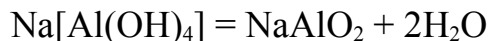


В концентрированных HNO₃ и H₂SO₄ он не растворяется (пассивация) – не взаимодействует с концентрированными кислотами-окислителями.

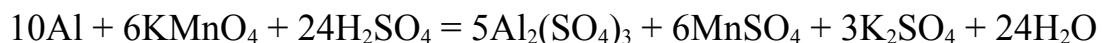
Алюминий растворяется в щелочах образуя гидроксополи:



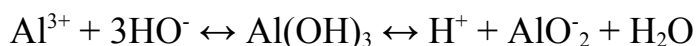
При нагревании гидроксополи теряют воду, переходят в метаалюминаты:



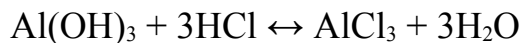
Восстановительные свойства алюминия проявляются, например, при взаимодействии с KMnO₄:



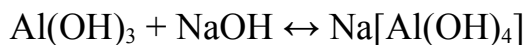
Гидроксид Al(OH)₃ – амфотерен, причем диссоциацию с образованием ионов H⁺ доминирует – константа диссоциации этого процесса во много раз больше, чем при образовании ионов OH⁻ :



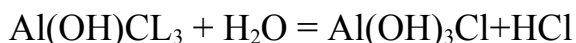
В кислотной среде образуются соли алюминия:



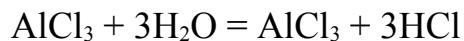
В щелочной среде образуются алюминаты:



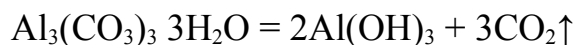
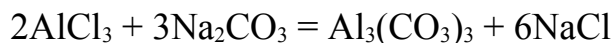
Соли алюминия, образованные слабыми основаниями, в водных растворах сильно гидролизуются и имеют кислую реакцию:



При выпаривании раствора AlCl_3 вся соль превращается в гидроксид:



Полностью гидролизуются алюминиевые соли слабых кислот: угольной, сероводородной, синильной:



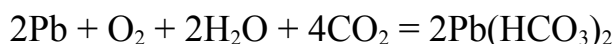
Алюминий способен к комплексообразованию. Координационное число алюминия в соединениях обычно равно 4 или 6 (тетраэдрическое и октаэдрическое расположение лигандов):



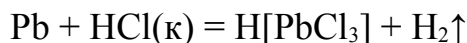
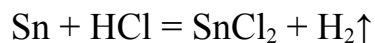
Олово и свинец – легкоплавкие ($t_{\text{пл}} \text{ Sn} = 232^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} \text{ Pb} = 327^\circ\text{C}$), мягкие металлы серебристо-белого (олова) и голубоватого (свинец) цвета.

Оба металла проявляют стабильные степени окисления +2 и +4. В виде простых веществ олово и свинец химически устойчивы. Это обусловлено невысокими отрицательными значениями их электродных потенциалов, а также образованием на их поверхности защитных пленок оксидов и солей.

В мягкой воде при свободном доступе CO_2 и O_2 свинец постепенно растворяется вследствие образования растворимых гидрокарбонатов свинца:



В соляной кислоте Sn и Pb окисляются до Sn^{2+} и Pb^{2+} . Со свинцом эта реакция идет только в концентрированной кислоте при нагревании, так как образующиеся PbCl_2 в холодной кислоте мало растворимы:



Разбавленная кислота на олово, а особенно на свинец, практически не действует из-за образования пленки из-за образования пленки из

малорастворимых солей PbSO_4 ; SnSO_4 . В концентрированной серной кислоте (80% и выше) Sn и Pb окисляется:

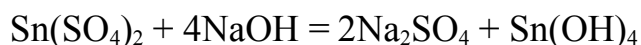
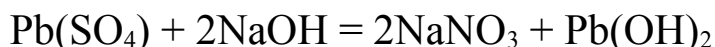
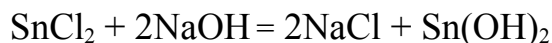


В разбавленной азотной кислоте олово образует осадок метаоловянной (β -оловянной) кислоты:



Олово и свинец с кислородом образует два типа оксидов SnO ; PbO и SnO_2 ; PbO_2 .

В воде оксиды почти нерастворимы, поэтому их гидроксиды получают действием щелочек на растворы солей:



Оксиды и гидроксиды олова и свинца амфотерны. Реагируя с избытком раствора щелочи оксиды и гидроксиды этих металлов со степенью окисления +2 образуют соли – гидрокстаниты и гидроксоплюмбиты:

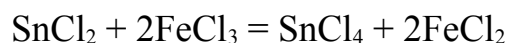


При степени окисления +4 образуют соли – гидроксостанаты и гидроксоплюмбаты:

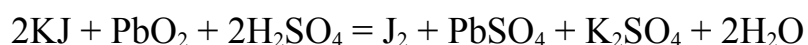


Свинец кроме оксидов PbO и PbO_2 также смешенные оксиды $\text{Pb}_2\text{O}_3(\text{PbO} \cdot \text{PbO})$ и $\text{Pb}_3\text{O}_4(2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2)$ – сурик.

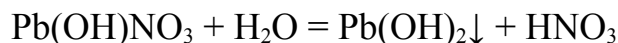
Соли олова (II) легко переходят в соли олова (IV). Для свинца наоборот более устойчивы соли свинца (II). Соли Sn (II) используются в качестве хороших восстановителей в различных средах:



Часто для реакций окисления используют PbO_2 :



В водных растворах соли олова и свинца подвергаются гидролизу.



Вопросы для предварительной подготовки лабораторной работы

1. Чем отличаются понятия вещество и химический элемент?
2. Дайте определение понятию «амфотерность»? Относится это понятие к химическому элементу или к веществу?
3. Почему металл алюминий считается амфотерным элементом?
4. Объясните, почему у алюминия только одна степень окисления, а у олова и свинца несколько?
5. Что такое состояние пассивации? Чем оно обусловлено?
6. Какие кислоты олова и свинца вам известны? Как называются соли этих кислот?
7. Почему алюминий способен вытеснять водород даже из воды, а олово и свинец только из кислот и то разбавленных?
8. Чем обусловлена стойкость алюминия на воздухе ?

9. Какие оксиды олова и свинца имеют амфотерный характер?

10. В чем заключается процесс алюмотермии? Напишите соответствующее уравнение реакции.

Практическая часть

Опыт. 1. Взаимодействие алюминия с кислотами. *Опыт проводится в пробирках.* Поместите в две пробирки стержни из алюминия и налейте воды примерно наполовину пробирки. В одну пробирку добавьте 6-7 капель раствора соляной кислоты HCl , в другую - 6-7 капель раствора серной кислоты H_2SO_4 . Реакция начинается не сразу, так как сначала разрушается оксидная пленка и только после этого начинается выделение водорода. Нагрейте пробирки с растворами. Запишите наблюдения и уравнения реакций.

Так же напишите реакцию взаимодействия алюминия с разбавленной азотной кислотой. Будет ли растворяться алюминий в концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 .

Опыт 2. Взаимодействие алюминия с щелочами *Опыт проводится в пробирке.* Поместите в пробирку стержень из алюминия, налейте воды примерно наполовину пробирки и добавьте 6-7 капель раствора гидроксида натрия NaOH . Сначала реакция задерживается из-за растворения оксидной пленки, а затем протекает бурно с выделением водорода и образованием алюмината натрия. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Взаимодействие алюминия с солями меди (II). *Опыт проводится в пробирках.* Поместите в три пробирки стержни из алюминия и налейте воды примерно наполовину пробирок. В первую пробирку добавьте 6-7 капель раствора CuCl_2 , во вторую 6-7 капель CuSO_4 , в третью – раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. В первых двух случаях алюминий будет вытеснять медь из ионного состояния, а из нитрата медь выделяться не будет. Оксидная пленка на поверхности алюминия, упрочняясь в окислительной среде раствора азотной

кислоты, будет этому препятствовать. Отметьте цвет выделяющейся меди и напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Получение гидроксида алюминия и изучение его свойств.

а) На стеклянную пластину последовательно нанесите 2 капли раствора соли алюминия, расположив капли рядом. К каждой капле раствора соли добавьте по 2 капли раствора гидроксида натрия NaOH. Выпадает белый осадок.

К первой капле добавьте 2 капли **концентрированного раствора NaOH**; ко второй – 2 капли раствора HCl (или раствор H_2SO_4). Что происходит с осадками? Напишите уравнения реакций. В виде каких ионов будет существовать алюминий при $pH < 7$ и $pH > 7$?

б) К полученному в опыте 4а раствору алюмината натрия добавьте несколько кристалликов хлорида алюминия NH_4Cl . Выпадает белый осадок. Почему? Напишите уравнение реакции.

Опыт 5. Влияние карбоната натрия на гидролиз соли алюминия

На стеклянную пластину нанесите 1 каплю раствора соли алюминия и добавьте 2 капли раствора Na_2CO_3 . Наблюдайте образование осадка. Напишите уравнение реакции гидролиза соли алюминия в растворе, содержащем Na_2CO_3 . Образование каких веществ в данной реакции обуславливает течение гидролиза до конца?

Опыт 6. Взаимодействие олова с кислотами. *Опыт проводится в пробирках.* Поместите в две пробирки стержни из олова и налейте воды примерно наполовину пробирок. В первую пробирку добавьте 6-7 капель раствора HCl. Во вторую – такое же количество раствора H_2SO_4 . Наблюдайте, что происходит при комнатной температуре и при нагревании. Запишите наблюдения и уравнения реакций.

Напишите также уравнения реакций взаимодействия олова с концентрированными кислотами HCl и H_2SO_4 и с азотной кислотой HNO_3 .

Опыт 7. Получение гидроксида олова (II) и изучение его свойств. На стеклянную пластину последовательно нанесите 2 капли раствора соли олова (II), расположив капли рядом. К каждой капле раствора соли добавьте по 2 капли раствора гидроксида натрия NaOH. Выпадает белый осадок.

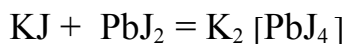
Далее, к первой капле добавьте еще 1-ую каплю **концентрированного раствора NaOH**, ко второй – 2 капли раствора H_2SO_4 , подождите 2-3 минуты. Что происходит с осадками? Напишите уравнения реакций, укажите химический характер гидроксида олова (II).

Опыт 8. Взаимодействие свинца с кислотами. *Опыт проводится в пробирках.* Поместите в две пробирки стержни из свинца. В одну добавьте 6-7 капель раствора соляной кислоты HCl, в другую – 6-7 капель раствора серной кислоты H_2SO_4 . Что наблюдаете?

Как действуют на свинец концентрированные кислоты? Напишите уравнения реакций взаимодействия свинца с концентрированными соляной HCl и серной H_2SO_4 , а также с азотной HNO_3 кислотами.

Опыт 9. Получение и свойства гидроксида свинца (II) На стеклянную пластинку последовательно нанесите 2 капли раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, расположив капли рядом. Добавьте к каждой капле раствора соли по одной капле раствора NaOH. Наблюдайте выпадение белых осадков. Далее, к 1-й капле добавьте еще 3 капли **концентрированного** раствора щелочи, ко 2-й капле – 2 капли раствора серной кислоты H_2SO_4 . Подождите 2-3 минуты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций, сделайте вывод о химическом характере гидроксида свинца $Pb(OH)_2$.

Опыт 10. Характерная реакция на ион Pb^{+2} . На стеклянную пластинку нанесите 1 каплю раствора соли свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и добавьте 1 каплю раствора иодита калия KJ. Выпадает осадок желтого цвета. Напишите уравнение реакции. Попытайтесь перевести желтый осадок в золотистые кристаллики добавлением избытка KJ и осторожным нагреванием по реакции:



**Контрольные вопросы и задачи
для защиты лабораторной работы**

1. Осуществить цепочки превращений:
 - а) $Al \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow KAlO_2 \rightarrow K[Al(OH)_4] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al$
 - б) $Pb \rightarrow Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow K_2[Pb(OH)_4]$
 - в) $Sn \rightarrow SnCl_2 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow Sn(SO_4)_2 \rightarrow Sn(OH)_4 \rightarrow Na[Sn(OH)_6]$
2. Объясните различное действие избытка NaOH и NH₄OH на растворы солей алюминия. Напишите уравнения реакций.
3. Как повлияет на равновесие гидролиза солей AlCl₃ добавление: а) ацетата натрия CH₃COONa; б) HCl; в) Na₂CO₃.
4. Можно ли получить: а) сульфид алюминия Al₂S₃; б) карбонат алюминия Al₂(CO₃)₃ обменной реакцией в водном растворе. Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
5. Чем объясняется, что алюминий не вытесняет водород из воды, но легко вытесняет его из раствора щелочи?
6. Вычислите ΔG^0_{298} реакцией взаимодействия Al₂O₃(к) с SO₃(к) и Na₂O(к). Какая из функций – основная или кислотная преобладает у Al₂O₃ в указанных реакциях?
7. Какие процессы будут протекать в растворе, содержащем ионы Pb²⁺ и Sn²⁺ при добавлении: а) небольшого количества щелочи, а затем избытка её; б) сульфида аммония (NH₄)₂S?
8. В растворе находятся ионы Sn²⁺ и Pb²⁺. Как их можно разделить? Составьте уравнения реакций.
9. Приведите примеры комплексных соединений олова и свинца. Какие координационные числа для них характерны?
10. а) Вычислите ΔG^0_{298} для следующих реакций:

$$Ge_{(к)} + GeO_{2(к)} = 2GeO_{(к)}$$

$$Sn_{(к)} + SnO_{2(к)} = 2SnO_{(к)}$$

$$Pb_{(к)} + PbO_{2(к)} = 2PbO_{(к)}$$

РАБОТА № 4
Свойства *d*-металлов. Часть 1
(Cr, Mn, Cu, Zn)

Цель работы – изучение свойств *d*-металлов Cr, Mn, Cu, Zn и их соединений

Теоретическая часть.

Хром, марганец, медь, цинк (Cr, Mn, Cu, Zn) - относят к *d*-элементам четвертого периода. Они располагаются в побочных подгруппах VI, VII, I, II групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева (ПТМ) соответственно. Cr, Mn, Cu, Zn также как и другие *d*- и *f*-элементы называют **переходными элементами**. Название «переходные» связано с тем, что в атомах этих элементов последние из электронов размещаются не на внешнем энергетическом уровне, а как бы «переходят» на внутренний предшествующий уровень. В периодах ПТМ данные элемента располагаются между *s*- и *p*-элементами.

В настоящее время *d*-элементов известно 37. Все они металлы, расположенные в 4, 5, 6 и 7 периодах Периодической таблицы Д.И. Менделеева.. Однако в данных методических указаниях рассматриваются свойства лишь некоторых переходных элементов 4 периода - Cr, Mn, Cu, Zn.

У *d*-металлов 4 периода последовательно заполняется электронами 3*d*-подуровень при полностью заполненном 4*s*-подуровне ($3d^x4s^2$, где $x=1,2,\dots,10$). Исключение составляют хром ($3d^54s^1$) и медь ($3d^{10}4s^1$). При этом, у элементов начала периода: от Sc ($3d^1s^2$) до Mn ($3d^54s^2$) увеличивается количество непарных (валентных) электронов, что реализуется в образовании большего числа ковалентных связей, а также в большом разнообразии состояний окисления: от(+3) у Sc до (+7) у Mn (см. таблицу). У этих элементов высшая положительная степень окисления равна номеру группы.

У элементов конца периода - от Fe до Zn - высшая степень окисления уменьшается от (+8) у Fe до (+2) у Zn, что объясняется уменьшением количества валентных электронов за счет заполнения 3d-подуровня парами электронов, не принимающих участие в образовании химических связей.

Характеристика и некоторые свойства d-элементов 4-го периода

Элемент	Электронная конфигурация	Важнейшие состояния окисления	Реагенты, переводящие металлы в раствор	φ° M^{2+}/M , В
Sc	$[Ar]3d^14s^2$	+3	HCl, разб. HNO ₃ , H ₂ SO ₄	-
Ti	$[Ar]3d^24s^2$	+4 , +3, +2, 0, -1	HCl, HF, конц. H ₂ SO ₄ , конц. HNO ₃ , H ₃ PO ₄	-1,63
V	$[Ar]3d^34s^2$	+5 , +4 , +3 , +2, 0, -1	HNO ₃ , HF, конц. H ₂ SO ₄	-1,19
Cr	$3d^54s^1$	+6 , +5, +4, +3 , +2, +1 , 0, -1, -2	Разб. HCl, разб. H ₂ SO ₄	-0,91
Mn	$3d^54s^2$	+7 , +6, +5, +4 , +3, +2 , +1, 0, -1, -2	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	-1,18
Fe	$3d^64s^2$	(+8) , +6, +4, +3 , +2, 0	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄ , разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	-0,44
Co	$3d^74s^2$	+4 , +3 , +2, +1, 0, -1	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	-0,28
Ni	$3d^84s^2$	+4 , +3, +2 , 0	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	-0,25
Cu	$3d^{10}4s^1$	+3 , +2 , +1	HNO ₃ , конц. H ₂ SO ₄	0,34
Zn	$3d^{10}4s^2$	+2	Кислоты, щелочи	-0,76
* <i>Жирным шрифтом выделены наиболее распространенные (устойчивые) состояния ионов металлов</i>				

Высшие степени окисления d-металлы способны проявлять в соединениях с атомами элементов, имеющих высокую электроотрицательность, такими как фтор, кислород, хлор.

Оксиды 3d-металлов высших степеней окисления (+5,+6,+7) - V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 - обладают кислотными свойствами, им соответствуют кислоты: HVO_3 , $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$. Оксиды низших степеней окисления (+2) при стандартных условиях обладают основными свойствами: MnO , FeO , NiO , CuO (кроме оксида цинка ZnO , который амфотерен). Однако при нагревании в концентрированных щелочах CuO проявляет слабую амфотерность. Оксиды d-металлов промежуточных степеней окисления (+3, +4) амфотерны (Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3) .

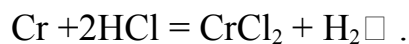
С галогенами d-металлы способны образовывать галиды различных степеней окисления. Галиды высших степеней окисления - TiF_4 , VF_5 , CrF_5 , MnF_4 - образуют комплексные соединения, обладающие кислотным характером: $H_2[TiF_6]$, $H[VF_6]$, $H_2[MnCl_6]$. Галиды d-металлов низшей степени окисления представляют собой соли ($MnCl_2$, $CrCl_2$ и др.). В этих соединениях связь имеет ионный характер, сохраняется способность к образованию комплексных соединений (особенно у Fe, Co, Ni). Галиды промежуточной степени окисления- также соли ($FeCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ и др.). В этих соединениях химическая связь имеет смешанный характер: ионная и ковалентная полярная, причем сохраняется способность к образованию комплексных соединений с к.ч.=6 .

Соединения d-металлов низшей степени окисления (оксиды, карбиды, силициды, нитриды, фосфиды, сульфиды) характеризуются значительной широтой области гомогенности. Это означает, что при сохранении постоянной кристаллической структуры в этих соединениях имеются отклонения от стехиометрического состава за счет вакансий по атомам металла или атомам окислителя, например: $ZnS_{(1-x)}$ - ZnS - $ZnS_{(1+x)}$. Такие соединения обладают или металлической или полупроводниковой электропроводностью ($ZnS_{(1-x)}$, n-проводимостью; $ZnS_{(1+x)}$ p-проводимостью).

Хром

Хром - твердый, тугоплавкий металл ($t_{пл.}=1890^{\circ}C$). Несмотря на высокую химическую активность (его $\phi^0 Cr^{3+}/Cr = - 0,71B$), хром проявляет устойчивость

по отношению к воздуху и воде вследствие образования защитных оксидных пленок (Cr_2O_3). В разбавленных кислотах HCl и H_2SO_4 хром окисляется, превращаясь в Cr^{2+} по схеме:

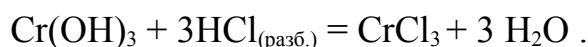


Концентрированная и разбавленная HNO_3 и «царская водка» на хром не действуют, т.к. пассивируют его. Для сильно пассивированного хрома стандартный потенциал становится +1,2В.

Хром устойчив к действию растворов щелочей и аммиака.

Хром образует оксиды - CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 . Оксидам хрома (II) и (III) соответствуют гидроксиды, которые носят основной - $\text{Cr}(\text{OH})_2$ - характер, а $-\text{Cr}(\text{OH})_3$ - амфотерный. Оксиду хрома (VI) соответствуют кислоты: хромовая - H_2CrO_4 (растворы её желтого цвета) и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – её растворы -оранжевые.

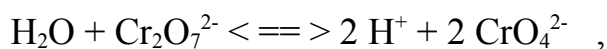
Амфотерный гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах и щелочах:



В щелочной среде под действием окислителей гидроксид хрома (III) легко окисляется в хромат:



В водных растворах между хромат- и бихромат- ионами возникает равновесие:

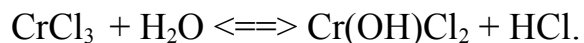


которое можно сместить влево, добавляя в раствор кислоту, или вправо, добавляя щелочь. В соответствии с этой схемой хроматы легко переводят в бихроматы и наоборот.

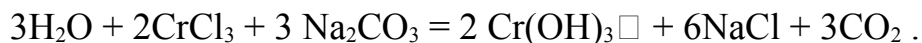
Хроматы и бихроматы сильные окислители, восстанавливаются до Cr^{3+} :



Соли Cr^{3+} легко гидролизуются, образуя гидроксоли, являющиеся устойчивыми соединениями:



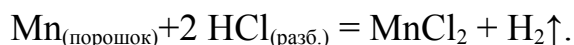
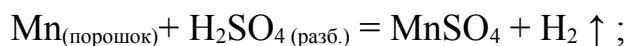
Добавление к растворам солей хрома (III) растворимых карбонатов увеличивает степень гидролиза, вследствие образования слабодиссоциирующего вещества:



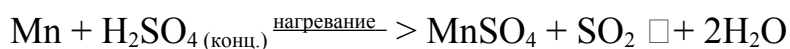
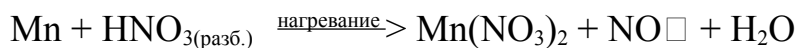
Комплексные соединения хрома устойчивы, при этом координационное число для Cr^{3+} равно 6: $[\text{CrCl}_6]^{3-}$; $[\text{CrF}_6]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Марганец

Марганец- твердый, хрупкий, тугоплавкий металл ($t_{\text{пл.}}=1245^\circ\text{C}$). Марганец активен, его $\varphi^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,179\text{В}$. В холодной воде пассивируется. Реагирует с водяным паром, кислородом, кислотами. Взаимодействие со слабоокисляющими кислотами притекает в соответствии с уравнениями:



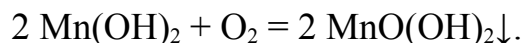
При нагревании марганец взаимодействует с концентрированной серной и разбавленной азотной кислотами в соответствии со схемами:



Марганец образует несколько оксидов, проявляя в них различные степени окисления: (+2), (+3), (+4), (+6), (+7). С повышением степени окисления уменьшается основной характер оксидов и соответствующих им гидроксидов, повышаются их кислотные свойства:

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	(MnO_3)	Mn_2O_7
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_4$	H_2MnO_4	HMnO_4
Основные свойства	амфотерные		кислотные свойства	

При действии щелочей на соли Mn (II) образуется телесный осадок Mn(OH)_2 , легко окисляющийся на воздухе в бурый оксид-гидроксид марганца:



Для соединений Mn(II) и Mn(III) характерны восстановительные свойства, а для соединений Mn(IV), Mn(VI), Mn(VII) – окислительные.

Наиболее сильным окислителем является перманганат-ион (MnO_4^-). Продукты его восстановления разные, в зависимости от pH среды. В присутствии восстановителя перманганат-ион (MnO_4^-) восстанавливается:

в сильноокислой среде (pH<5) до Mn^{2+} (раствор), в нейтральной, слабоокислой, слабощелочной (pH 5 - 9) - до MnO(OH)_2 (осадок), в сильнощелочной (pH>9) - до MnO_4^{2-} (раствор).

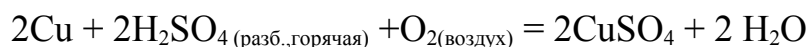
Уравнения реакций см. в лабораторной работе первого семестра «Окислительно-восстановительные реакции».

Медь

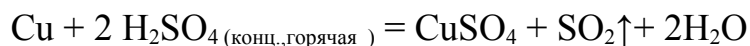
Медь – красный, мягкий, ковкий металл, имеет $t_{\text{пл.}}=1084^\circ\text{C}$. Медь малоактивна ($\square^0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,34 \text{ В}$), на сухом воздухе не окисляется, при нагревании тускнеет (образуется оксидная пленка). Во влажном воздухе в присутствии CO_2 постепенно покрывается зеленым налетом основной соли – карбоната гидроксомеди:



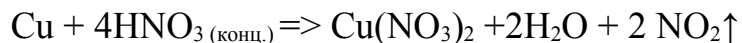
Медь – металл благородный, не реагирует с водой, соляной и разбавленной серной кислотами. Однако при нагревании в присутствии O_2 взаимодействует с ними по схеме.:



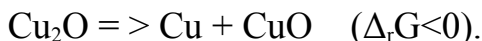
В концентрированной серной кислоте медь растворяется при кипячении



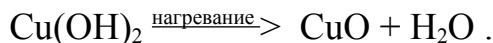
С азотной кислотой медь реагирует хорошо, восстанавливая ее до оксидов азота NO и NO_2 в зависимости от концентрации кислоты и температуры:



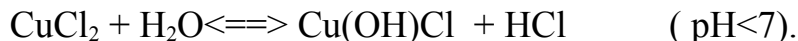
Медь с кислородом образует красный оксид меди (I) Cu_2O и черный оксид меди (II) CuO . Оксид меди (I) во влажном состоянии неустойчив и участвует в реакции диспропорционирования:



Гидроксид меди (II) нерастворим в воде, проявляет лишь незначительную амфотерность, растворяясь кроме кислот в концентрированных щелочах с образованием тетрагидроксокупрата (II) натрия $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. При нагревании гидроксиды меди переходят в оксиды:



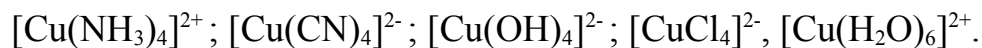
Большинство солей меди (II) при растворении в воде гидролизуются.



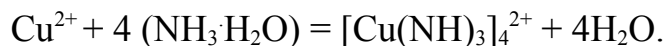
При совместном гидролизе солей меди (II) с карбонатом натрия образуется осадок карбоната гидроксомеди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$:



Ионы меди Cu^{2+} являются хорошими комплексообразователями, образуя растворимые комплексы (к.ч. = 4, 6), например:



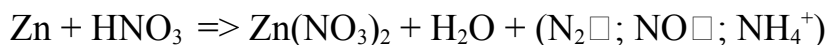
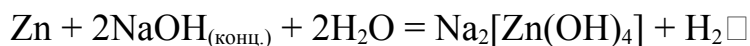
Характерной реакцией на присутствие ионов меди (II) Cu^{2+} в растворе, является реакция с образованием раствора василькового (темно-синего) цвета - комплекса тетрааммиаката меди (II):



Цинк

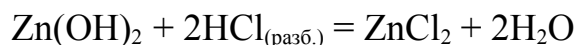
Цинк – белый хрупкий металл с низкой $t_{\text{пл.}} = 420^\circ\text{C}$. Цинк активен, его стандартный электродный потенциал равен $\varphi^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ В}$. Во влажном воздухе покрывается устойчивой гидроксидно-карбонатной пленкой $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, растворимой в щелочах. В воде пассивируется за счет образования

на поверхности пленки нерастворимого гидроксида Zn(OH)_2 . Проявляет амфотерные свойства: реагирует с разбавленными и концентрированными кислотами и щелочами:



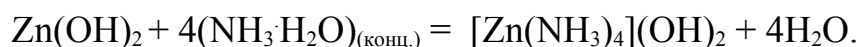
При прокаливании цинка, образуется амфотерный оксид ZnO , которому соответствует гидроксид цинка Zn(OH)_2 .

Zn(OH)_2 взаимодействует с кислотами и щелочами :



Zn – сильный восстановитель, взаимодействует с водными растворами окислителей (KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Ион Zn^{2+} является хорошим комплексообразователем с координационным числом **к.ч.**=4:



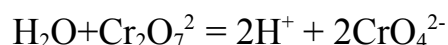
При образовании комплексного соединения $[\text{Zn(NH}_3)_4](\text{OH})_2$ белый осадок гидроксида цинка растворяется.

Практическая часть

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида хрома (III). Нанесите на стеклянную пластинку последовательно 2 капли раствора соли хрома(III), расположив капли рядом. К каждой капле раствора соли добавьте по одной капле раствора NaOH до выпадения осадка Cr(OH)_3 . Далее, к 1-ой капле добавьте 2 капли раствора HCl ; ко 2-ой – 2 капли раствора NaOH . Осторожно перемешайте стеклянной палочкой. Отметьте, что происходит с осадком в обоих случаях. Напишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, укажите химический характер гидроксида хрома (III).

Опыт 2. Восстановление Cr^{+6} до Cr^{+3} . На стеклянную пластину нанесите 1 каплю дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавьте 1 каплю раствора H_2SO_4 и 2 капли раствора хлорида олова SnCl_2 . Наблюдайте изменение цвета раствора из оранжевого в желтый. Напишите уравнение реакции, учитывая, что хром восстанавливается до Cr^{+3} , а олово окисляется до Sn^{+4} .

Опыт 3. Взаимный переход хромата в дихромат. В водных растворах, содержащих ионы $\text{Cr}(\text{Y})$, существует равновесие:



В кислой среде равновесие смещено влево, а при разбавлении водой или в щелочной среде – вправо. Для того, чтобы убедиться в этом, капельным методом проведите следующие две реакции:

а) К 1-ой капле раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавьте 1 каплю раствора NaOH .

б) К 1-ой капле раствора хромата калия K_2CrO_4 добавьте 1 каплю H_2SO_4 .

Укажите причину изменения окраски растворов в обоих случаях. Напишите уравнения реакций. Расставьте коэффициенты. В какой среде устойчивы хроматы?

Опыт 4. Получение гидроксида марганца (II) и изучение его свойств.

На стеклянную пластину последовательно нанесите 3 капли раствора соли марганца (II), расположив капли рядом. Для получения гидроксида марганца (II) к каждой капле раствора соли марганца (II) добавьте по 1 капле раствора NaOH . Далее, к 1-ой капле прибавьте 2 капли раствора HCl ; ко 2-ой – еще 2 капли раствора NaOH ; а 3-ю каплю оставьте на 5-10 минут на воздухе для окисления гидроксида марганца (II). Напишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, отметьте наблюдения. Укажите химический характер гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Опыт 5. Взаимодействие меди с кислотами. *Опыт проводится в пробирках.* Поместите в две пробирки стержни из меди. В первую пробирку

добавьте 6-7 капель раствора HCl , во вторую – такое же количество раствора H_2SO_4 . Что наблюдаете?

С какими кислотами (H_2SO_4 концентрированная, HNO_3 разбавленная и концентрированная) взаимодействует медь? Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.

Опыт 6. Получение гидроксида меди (II) и изучение его свойств.

На стеклянную пластину последовательно нанесите 2 капли раствора соли меди (II), расположив их рядом. Для получения гидроксида меди (II) к каждой капле раствора соли добавьте по 1 капле раствора NaOH . Наблюдайте выпадение в осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Далее, к 1-ой прибавьте 2 капли раствора NaOH ; ко 2-ой – 2 капли H_2SO_4 . Растворы перемешайте стеклянной палочкой.

В каком случае осадок растворился? Напишите уравнение реакции и сделайте вывод о химических свойствах дигидроксида меди.

Опыт 7. Характерная реакция на ион Cu^{+2} . На стеклянную пластину нанесите 1 каплю раствора сульфата меди CuSO_4 . Добавьте 1 каплю раствора аммиака NH_4OH . Образуется осадок основной соли меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$. Затем добавьте еще 2 капли раствора NH_4OH . Осадок растворяется, раствор меняет цвет от появления комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$. Запишите наблюдения и уравнения образования гидроксосоли, а затем – комплексного соединения.

Опыт 8. Взаимодействие цинка с кислотами. Поместите в две пробирки стержни из цинка. В первую пробирку добавьте 6-7 капель раствора HCl , во вторую – такое же количество раствора H_2SO_4 . Что наблюдаете?

Пробирки с растворами нагрейте. Запишите наблюдения и уравнения реакций при взаимодействии Zn с растворами кислот при комнатной температуре и при нагревании. Напишите также уравнения реакций взаимодействия цинка с концентрированной серной H_2SO_4 и азотной HNO_3 кислотами.

Опыт 9. Получение гидроксида цинка и изучение его свойств. Нанесите на стеклянную пластину два раза по 1 капле раствора соли цинка. К каждой капле раствора соли добавьте по 1-2 капли раствора NaOH до образования студенистого осадка гидроксида $Zn(OH)_2$. Осторожно перемешайте стеклянной палочкой. Проверьте, растворяются ли полученный гидроксид: а) в кислоте и б) в избытке щелочи. Для этого:

а) добавьте к одной капле раствор кислоты HCl. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

б) добавьте к капле гидроксида $Zn(OH)_2$ по избыток раствора NaOH. Запишите наблюдения и уравнения реакций, учитывая, что при растворении гидроксида цинка в избытке щелочи образуется комплексный ион $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Объясните свойства гидроксида цинка.

Примечание

Теоретические основы работы и контрольные вопросы изложены в Методических указаниях к лабораторным работам по курсу «Химия» «Строение вещества. Растворы», Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 1989г., стр. 25-27, 31, 32; 40-42, 44-47, 49, 50.

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

1. Приведите формулы оксидов и гидроксидов хрома, способных проявлять: а) основные, б) кислотные, в) амфотерные свойства.
2. Приведите формулы оксидов и гидроксидов марганца, проявляющих: а) основные, б) амфотерные, в) кислотные свойства.
3. В каких степенях окисления хром и марганец проявляют только окислительные свойства? Напишите формулы соответствующих соединений.

4. На поверхности меди под действием паров воды, кислорода и углекислого газа образуется зеленый налет гидрокарбоната меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Напишите уравнение реакции образования этого соединения.
5. Марганец, хром и цинк стоят в ряду напряжений до водорода. Почему они не вытесняют водород из воды, в отличие, например, от алюминия?
8. Медь стоит в ряду напряжений за водородом и не должна взаимодействовать с соляной кислотой. Однако при стоянии на воздухе медь начинает растворяться в ней. Объясните это явление.
9. Цинк – амфотерный элемент, напишите реакцию его взаимодействия с соляной кислотой и с гидроксидом калия.
10. Напишите уравнение гидролиза гидроксида цинка по первой ступени, учитывая его формулу, как комплексного соединения.
11. Рассчитайте величину энергии Гиббса для процесса образования иона тетрааммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ из иона Cu^{2+} и газообразного аммиака NH_3 . Сделайте вывод о возможности его протекания:

Вещество	Cu^{2+}	NH_3 (газ)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$\Delta G, \text{кДж/моль}$	65,6	326,0	-111,5

12. Напишите уравнение диссоциации комплексного соединения тетрагидроксо основания цинка и выражение для константы нестойкости комплексного иона этого соединения.

РАБОТА №5

Свойства d-металлов. Часть 2

(Fe, Co, Ni)

Цель работы – изучение свойств d-металлов Fe, Co, Ni и их соединений

Теоретическая часть.

Изучаемые в данной лабораторной работе металлы Fe, Co, Ni относят к d-элементам четвертого периода. Они располагаются в побочной подгруппе

восьмой группы Периодической таблицы Д.И.Менделеева. Эти элементы, также как и другие d- и f- элементы называют **переходными элементами**. Название «**переходные**» связано с тем, что в атомах этих элементов последние из электронов размещаются не на внешнем энергетическом уровне, а как бы «переходят» на внутренний предшествующий уровень. В Периодической системе данные элементы располагаются между s- и p-элементами. У d-металлов 4 периода последовательно заполняется электронами 3d-подуровень при полностью заполненном 4s-подуровне ($3d^x4s^2$, где $x=1,2,...,10$). Исключение составляют хром ($3d^54s^1$) и медь ($3d^{10}4s^1$).

У элементов конца периода - от Fe до Zn - высшая степень окисления уменьшается, что объясняется уменьшением количества валентных электронов за счет заполнения 3d-подуровня парами электронов, не принимающих участие в образовании химических связей. Высшие степени окисления d-металлы способны проявлять в соединениях с атомами элементов, имеющих высокую электроотрицательность, такими как фтор, кислород, хлор.

Оксиды 3d-металлов высших степеней окисления (+5,+6,+7) - V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 - обладают кислотными свойствами, им соответствуют кислоты: HVO_3 , $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$. Оксиды низших степеней окисления (+2) при стандартных условиях обладают основными свойствами: MnO , FeO , NiO , CuO (кроме оксида цинка ZnO , который амфотерен). Однако при нагревании в концентрированных щелочах CuO проявляет слабую амфотерность. Оксиды d-металлов промежуточных степеней окисления (+3, +4) амфотерны (Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3) .

Характеристика и некоторые свойства d-элементов 4-го периода

Элемент	Электронная конфигурация	Важнейшие состояния окисления	Реагенты, переводящие металлы в раствор	φ° M^{2+}/M , В
Sc	$[Ar]3d^14s^2$	+3	HCl ,разб. HNO_3 , H_2SO_4	-
Ti	$[Ar]3d^24s^2$	+4 ,+3,+2,0,-1	HCl , HF , конц. H_2SO_4 ,	-1,63

			конц. HNO ₃ , H ₃ PO ₄	
V	[Ar]3d ³ 4s ²	+5, +4 , +3 , +2,0,-1	HNO ₃ , HF, конц. H ₂ SO ₄	-1,19
Cr	3d ⁵ 4s ¹	+6,+5,+4, +3 ,+2, +1,0,-1,-2	Разб. HCl, разб. H ₂ SO ₄	-0,91
Mn	3d ⁵ 4s ²	+7,+6,+5, +4 ,+3, +2,+1,0,-1,-2	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	-1,18
Fe	3d ⁶ 4s ²	(+8),+6,+4, +3 ,+2,0	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄ , разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	-0,44
Co	3d ⁷ 4s ²	+4, +3 ,+2, +1,0,-1	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	-0,28
Ni	3d ⁸ 4s ²	+4,+3, +2 ,0	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	-0,25
Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	+3, +2 ,+1	HNO ₃ , конц. H ₂ SO ₄	0,34
Zn	3d ¹⁰ 4s ²	+2	Кислоты, щелочи	-0,76
* Жирным шрифтом выделены наиболее распространенные (устойчивые) состояния ионов металлов				

С галогенами d-металлы способны образовывать галиды различных степеней окисления. Галиды d-металлов низшей степени окисления представляют собой соли (FeCl₂, CoCl₂ и др.). В этих соединениях связь имеет ионный характер, сохраняется способность к образованию комплексных соединений (особенно у Fe, Co, Ni). Галиды промежуточной степени окисления - также соли (FeCl₃, Co₂(SO₄)₃ и др.). В этих соединениях химическая связь имеет смешанный характер: ионная и ковалентная полярная, причем сохраняется способность к образованию комплексных соединений с к.ч.=6.

Практическая часть

Опыт 1. Взаимодействие железа с кислотами. Поместите в две пробирки стержни из железа и наполните пробирки водой наполовину. В первую пробирку добавьте 6-7 капель раствора HCl , во вторую – такое же количество раствора H_2SO_4 . Что наблюдаете? Нагрейте растворы. Запишите наблюдения и уравнения реакций. Также напишите уравнение реакции взаимодействия железа с разбавленной азотной кислотой HNO_3 .

Будет ли реагировать железо с концентрированной H_2SO_4 и HNO_3 при комнатной температуре и при нагревании? Ответ обоснуйте.

Опыт 2. Получение гидроксида железа (II) и изучение его свойств. На стеклянную пластину последовательно нанесите 3 капли раствора сульфата или хлорида железа (II). К каждой капле раствора соли добавьте по 1 капле раствора NaOH . Отметьте цвет образующегося осадка. Для определения химического характера гидроксида железа (II) к 1-ой капле добавьте 2 капли NaOH , ко 2-ой – 2 капли раствора HCl . В каком случае происходит растворение осадка? 3-ю каплю с гидроксидом железа (II) оставьте на воздухе и проследите изменение цвета осадка во времени. Напишите уравнение реакции. Укажите химический характер $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Опыт 3. Получение гидроксида железа (III) и изучение его свойств. На стеклянную пластину последовательно нанесите 2 капли раствора хлорида железа (III), расположив их рядом. К каждой капле добавьте по 1 капле раствора NaOH . Отметьте цвет образующегося осадка. К 1-ой капле добавьте 2 капли раствора HCl , ко 2-ой – 2 капли раствора NaOH . Происходит ли растворение осадков? Напишите уравнения реакций и укажите химический характер гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Опыт 4. Качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

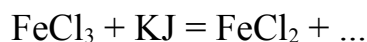
4.1. Действие на соли железа (II) гексацианоферрата (III) калия - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

На стеклянную пластину нанесите 1 каплю раствора хлорида железа (II). Добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата (II) калия (красной кровяной соли) - $K_3[Fe(CN)_6]$. Отметьте цвет образовавшейся *турнбулевой сини*. Напишите уравнение реакции.

4.2. Действие на соли железа (II) гексацианоферрата (II) калия - $K_4[Fe(CN)_6]$

На стеклянную пластину нанесите 1 каплю раствора хлорида железа (II) и добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли) $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметьте цвет образовавшегося осадка берлинской лазури. Напишите уравнение реакции.

Опыт 5. Окислительные свойства Fe^{3+} . На стеклянную пластину нанесите 1 каплю раствора хлорида железа (III). Добавьте 1 каплю раствора иодида калия KJ. Поместите в каплю крахмальную бумажку. Получившееся синее окрашивание указывает на наличие свободного иода. Допишите уравнение реакции:



Расставьте коэффициенты, сделайте выводы о свойствах $FeCl_3$.

Опыт 6. Получение гидроксида кобальта (II) и изучение его свойств. На стеклянную пластину нанесите последовательно 3 капли раствора нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$, расположив капли рядом. К каждой капле добавьте по 2 капли раствора NaOH. Отметьте цвет образующейся основной соли кобальта. Для изучения свойств гидроксида кобальта (II): а) к 1-ой капле добавьте 2 капли раствора H_2SO_4 ; б) ко 2-ой капле – 2 капли раствора NaOH.

В каком случае произошло растворение осадка?

в) к 3-ей капле добавьте 1 каплю раствора пероксида водорода H_2O_2 . Подождите 2-3 минуты. Отметьте цвет образующегося гидроксида кобальта (III). Напишите уравнения реакций, укажите химический характер гидроксида кобальта (II).

Опыт 7. Получение аммиаката кобальта (II) . На стеклянную пластину нанесите 1 каплю раствора $Co(NO_3)_2$. Добавьте 1 каплю раствора аммиака

NH_4OH . Что наблюдаете? Добавьте еще 2 капли раствора NH_4OH до растворения выпавшего ранее осадка основной соли кобальта (II). Напишите уравнение реакции, учитывая, что образуется $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

Опыт 8. Получение гидроксида никеля (II) и изучение его свойств. На стеклянную пластину последовательно нанесите 3 капли раствора сульфата никеля (II) NiSO_4 , расположив капли рядом. К каждой капле раствора соли добавьте по 1 капле раствора NaOH . Отметьте цвет образующегося осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Далее: а) к 1-ой капле добавьте 2 капли раствора H_2SO_4 ; б) ко 2-ой капле добавьте 2 капли раствора NaOH . В каком случае осадок растворяется? в) К 3-ей капле добавьте 1 каплю раствора пероксида водорода H_2O_2 . Есть ли изменение цвета осадка? В присутствии какого окислителя возможен процесс окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$? Напишите уравнение реакции. Какой из ионов Fe^{+2} , Co^{+2} или Ni^{+2} является более энергичным восстановителем?

Опыт 9. Получение аммиаката никеля. На стеклянную пластину нанесите 1 каплю сульфата или хлорида никеля (II). Добавьте 1 каплю раствора аммиака NH_4OH . Что наблюдаете? Добавьте еще 2 капли раствора аммиака. Напишите уравнение реакции, учитывая, что в избытке аммиака образуется комплексный ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Примечание Теоретические основы работы и контрольные вопросы изложены в Методических указаниях к лабораторным работам по курсу «Химия» «Строение вещества. Растворы», Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 1989г., стр. 32-35, 39-40.

***Контрольные вопросы и задачи
для защиты лабораторной работы***

1. При нагревании выше 500°C мелкораздробленных кобальта и никеля в среде газа CO образуются тетракарбонилы металлов. Напишите соответствующие ре-

акции образования этих соединений. На основании метода валентных связей объясните структуру этих соединений.

2. Устойчивость к окислителям возрастает в ряду гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – $\text{Co}(\text{OH})_2$ – $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Напишите реакции превращения этих гидроксидов соответственно в взаимодействия $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – $\text{Co}(\text{OH})_3$ – $\text{Ni}(\text{OH})_3$, выбрав для этого подходящий окислитель в ряду H_2O_2 – O_2 – Br_2 .

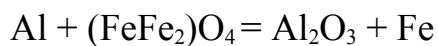
3. Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при кипячении с концентрированной щелочью образует ферриты – соли железистой кислоты HFeO_2 . Напишите соответствующее уравнение реакции.

4. В XVIII веке Антуан Лавуазье и французский военный инженер Жак Менье изобрели первый промышленный метод получения водорода для воздушных шаров, заключающийся в пропускании водяного пара через раскаленный ору-
дийный ствол:



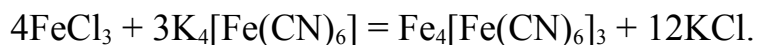
Какое количество металла будет израсходовано для заполнения водородом шара объемом 98 л при нормальных условиях?

5. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используется смесь алюминия и железной окалины, так как при этом протекает взаимодействие, выражающееся схемой:

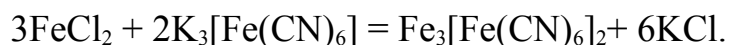


Определите по термодинамическим данным температуру равновесия для этой системы.

6. Берлинская лазурь – реактив на ион железа Fe^{3+} – получается по реакции:



Турнбулева синь – реактив на ион железа Fe^{2+} – по реакции:



Назовите участвующие в этой реакции комплексные соединения. Определите координационное число комплексообразователя. Учтите, что по данным мэссбауэровской спектроскопии анионы этих соединений идентичны друг другу. Предположите, как повлияет изменение концентрации каждого из веществ на смещение химического равновесия.

7. Напишите реакции, соответствующие переходу осадков Co(OH)_2 и Ni(OH)_2 в растворимые комплексные соединения – аммиакаты.

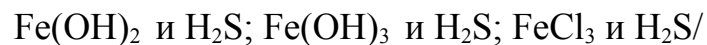
8. На основании расчета энергии Гиббса

Вещество	Ni(OH)_2	Ni(OH)_3	Co(OH)_2	Co(OH)_3	Fe(OH)_2	Fe(OH)_3	H_2O (ж)	H_2O_2 (ж)
$\Delta G, \text{кДж/моль}$	-458,3	-541,8	-456,6	-596,6	-479,7	-699,6	-237,2	-120,5

определите, какие из соединений ряда гидроксидов: Fe(OH)_2 – Co(OH)_2 – Ni(OH)_2 будут окисляться кислородом и пероксидом водорода.

9. Напишите уравнения двух качественных реакций, при помощи которых можно различить в растворе ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

10. Могут ли существовать совместно в растворе:



11. Напишите уравнения взаимодействия меди с концентрированной и разбавленной азотной кислотой.

12. Каким образом из латуни - сплава меди и цинка - выделить оба металла по отдельности.

13. Гидроксид цинка растворяется в концентрированных щелочах с образованием гидроксиоцинката, Напишите уравнение реакции, учитывая, что координационное число иона цинка Zn^{2+} равно 4.

РАБОТА № 6

Коррозия металлов и сплавов

Цель работы - ознакомление с особенностями и механизмом химической и электрохимической коррозии металлов.

Теоретическая часть

Коррозией металлов называется ухудшение свойств конструкционных материалов в результате воздействия внешней среды.

По механизму процесса различают коррозию **химическую и электрохимическую**. Химическая коррозия не сопровождается возникновением электрического тока и происходит при взаимодействии с металлами сухих газов и жидкостей, не являющихся электролитами.

Практически химическая коррозия проявляется чаще всего как газовая коррозия металлов при высоких температурах. При этом металл химически взаимодействует с газами O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S др. На поверхности металла образуется пленка продуктов коррозии, которая чаще всего представляет собой оксиды металлов. Если пленка препятствует проникновению коррозионной среды к поверхности металла, её называют защитной. Начальная стадия образования защитной плёнки - чисто химический процесс. Дальнейшее течение процесса будет определяться скоростью диффузии атомов кислорода снаружи и ионов металла изнутри, через защитную пленку.

При нагревании металлов (железа, меди) на воздухе тонкие невидимые плёнки оксидов начинают расти и при толщине $400 - 500 \text{ \AA}$ становятся видимыми благодаря интерференции в них световых лучей. Вследствие этого возникают так называемые цвета побежалости: желтый, оранжевый, красный, фиолетовый, синий. Цвет пленки определяется ее толщиной, а толщина зависит от температуры нагрева и от времени выдержки при данной температуре.

При дальнейшем нагреве железо и обычная углеродистая сталь быстро покрываются продуктом газовой коррозии, так называемой окалиной. Окалина имеет сложное строение. Толщина слоев различных оксидов в окалине зависит от условий коррозии: температуры, продолжительности нагревания и состава коррозионной среды. При температурах, превышающих $575^\circ C$, окалина состоит

из слоев оксидов: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . К поверхности железа ближе других примыкает слой монооксида железа FeO , или вюстита. Вюстит имеет решетку с избытком анионов (ионов кислорода) и недостатком катионов (ионов железа). Наличие незанятых катионных узлов облегчает диффузию. Последующие слои представляют собой магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3).

Поскольку окалина, состоит главным образом из вюстита, она не обладает защитными свойствами. При нагревании железа в атмосфере водяного пара протекает процесс окисления железа, водород при этом выделяется в свободном состоянии.

На поверхности меди при нагревании ее на воздухе также образуется пленка продуктов коррозии, состоящая из различных оксидов. К поверхности металла примыкает слой полуокиси меди Cu_2O , имеющий, подобно вюститу, решетку с недостатком катионов. Наружным слоем является слой монооксида меди CuO .

Наиболее распространена электрохимическая коррозия. Она протекает в электролитах и во влажных газах и представляет собой окислительно-восстановительные процессы на границе “металл-электролит”, аналогичные процессам, происходящим в гальванической элементе. По условиям протекания различают следующие виды электрохимической коррозии: 1) коррозию в электролитах; 2) атмосферную коррозию; 5) электрокоррозию; 4) коррозию под напряжением и др.

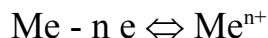
Чаще всего встречается атмосферная коррозия. На поверхности технических металлов и сплавов в атмосферных условиях всегда есть тонкая пленка влаги, адсорбированной из воздуха. Эта пленка в результате растворения в ней газов, содержащихся в воздухе (главным образом углекислого газа), становится электропроводной. Это обуславливает работу микрогальванических элементов на поверхности металла, где роль анодов играют структурные составляющие металла, обладающие более отрицательным электродным

потенциалом (например, участки феррита), а роль катодов - структурные составляющие или примеси, электродный потенциал которых более электроположителен (например, цементит Fe_3C).

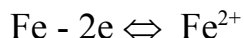
Коррозионные элементы могут возникнуть при контакте двух различных металлов, а также в результате любой микронеоднородности металлической поверхности: ликвация твердого раствора, различная ориентация отдельных зерен металла, наличие включений, границ зерен и другие факторы.

Если на поверхности металла существует электропроводная пленка оксидов, сплошность которой нарушена, т.е. имеются оголенные участки металлической поверхности или поры в пленке, это также может являться причиной возникновения коррозионного элемента; при коррозии пленка будет представлять собой катод, металл - анод.

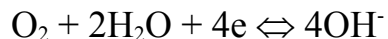
При электрохимической коррозии разрушению подвергаются лишь анодные участки поверхности. Здесь происходит переход ионов металла в электролит:



При коррозии железа на аноде протекает следующий процесс:



На катодных участках поверхности в нейтральных и щелочных средах осуществляется процесс ионизации кислорода, растворенного в электролите или в тонкой пленке влаги,



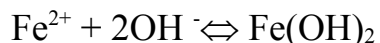
В подавляющем большинстве коррозионных процессов происходит именно эта реакция.

В кислых средах на катоде разряжаются ионы водорода:

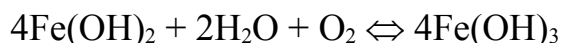


Обе приведенные катодные реакции могут протекать совместно в зависимости от характера коррозионной среды и потенциалов электродов. Продукты электродных процессов в толще электролита или на поверхности

металла в пленке влаги обычно взаимодействуют с образованием гидроксида железа (II)



который в присутствии влаги и кислорода окисляется в гидроксид железа (III):



Состав продуктов коррозии стали (ржавчины) является неопределённым и может быть выражен общей формулой



При работе коррозионного элемента сила тока с течением времени уменьшается в результате изменения потенциалов электродов. Это явление называется поляризацией. Анодная поляризация - это смещение потенциала анода в положительную сторону в результате изменения концентрации ионов и, главным образом, вследствие образования на аноде оксидных пленок (явление пассивности). Катодная поляризация - это смещение потенциала катода в отрицательную сторону в результате затруднений в протекании катодной реакции (перенапряжение) и изменения концентрации кислорода у катода. Исследование процессов поляризации требует применения специальной аппаратуры.

Состав коррозионной среды оказывает большое влияние на скорость коррозии. Коррозия протекает тем более интенсивно, чем выше в растворе концентрация ионов водорода. Иную роль при коррозии железа играют ионы гидроксидов. Эти ионы образуют с ионами железа труднорастворимые в щелочных средах гидроксиды. По этой причине железо в щелочных средах не корродирует.

Коррозия металлов может быть вызвана неравномерной концентрацией кислорода в растворе. Участки металлической поверхности, к которым доступ

кислорода затруднен, являются анодными и подвергаются разрушению, в то время как участки поверхности, к которым доступ кислорода облегчен, играют роль катодов. Здесь легко протекает процесс ионизации находящегося в растворе кислорода.

Электрохимическая коррозия может, быть значительно ускорена в присутствии небольшого количества веществ, называемых в соответствии с характером их действия ускорителями или стимуляторами. Активными стимуляторами коррозии являются ионы галогенов: Cl^- , Br^- , I^- . На поверхности металла в атмосферных условиях имеется оксидная пленка, которая может обладать защитным характером. Ионы галогена, например ионы Cl^- , адсорбируются на пленке и вытесняют кислород, как бы образуя хлорид, который переходит в раствор. В пленке возникают поры, облегчающие коррозию.

Практическая часть

Химическая коррозия

Опыт 1. Коррозия металлов при высоких температурах. С помощью наждачной бумаги хорошо очистите поверхность стальной пластинки. Возьмите тигельными щипцами стальную пластинку за один конец и нагрейте ее с другого конца в бесцветном пламени горелки. При нагревании пластинку держите неподвижно относительно пламени горелки. Обратите внимание на появление цветов побежалости. При более длительном нагревании поверхность пластинки принимает серый цвет окалины. Аналогичный опыт проделайте с медной пластинкой. Наблюдайте, как цвета побежалости принимают черный цвет вследствие образования толстых слоев непрозрачных оксидов меди. Напишите формулы оксидов, образующихся на поверхности стали и меди.

Электрохимическая коррозия

Опыт 2. Коррозия железа в различных электролитах. Налейте в пять

пробирок до 1/4 объема: дистиллированной воды; 10%-ного раствора NaCl ; 10%-ного раствора MgCl₂ ; 10%-ного раствора NaOH ; хлорной воды.

Номер пробирки	Состав раствора	Уравнение процесса	pH	Агенты коррозии	Скорость коррозии (относительная)
1	H ₂ O				
2	10% NaCl				
3	10% MgCl ₂				
4	10% NaOH				
5	Cl ₂ (aq)				

В каждую пробирку погрузите одновременно по железному гвоздю или по кусочку железной проволоки приблизительно одинаковой длины. Добавьте растворы красной или желтой кровяной соли. Спустя полчаса определите, в каких растворах присутствуют ионы двух- или трехвалентного железа? Объясните происходящие явления как результат работы микрогальванических элементов на поверхности металла.

Опыт 3. Коррозия при контакте двух различных металлов. В стеклянную трубку, согнутую под углом, налейте разбавленный раствор (0,01 Н) серной кислоты (рис. 2). В одно колено трубки вставьте полоску цинка и наблюдайте медленное выделение водорода.

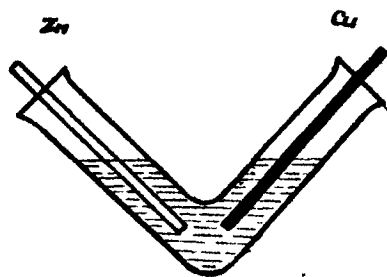


Рис. 2

В другое колено вставьте медную проволоку, не касаясь ею цинка. Наблюдается ли выделение водорода на меди? Приведите металлы в соприкосновение. Объясните выделение водорода на меди при контакте металлов. Составьте схему действия образовавшегося коррозионного элемента.

Опыт 4. Образование микрокоррозионных элементов. К кусочку

гранулированного цинка прилейте несколько миллилитров разбавленной серной кислоты. Обратите внимание на медленное выделение водорода. Прилейте в пробирку несколько капель раствора сульфата меди. Обратите внимание на изменение скорости выделения водорода. Объясните результат опыта.

Опыт 5. Ионы Cl^- как активные стимуляторы коррозии. В две пробирки поместите небольшое количество алюминиевых стружек и прилейте к ним раствор сульфата меди, слегка подкисленный серной кислотой. В одну пробирку добавьте несколько капель раствора NaCl . В какой пробирке скорее протекает реакция? Объясните наблюдаемое явление.

Опыт 6. Роль кислорода воздуха в процессе атмосферной коррозии железа. Соберите прибор по рис. 3. В колбу, с небольшим количеством раствора поваренной соли, поместите порошок железа или железные стружки, предварительно промытые и обезжиренные. Закройте колбу пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки поместите в стакан с подкрашенной водой. Наблюдайте происходящие явления в течение 15-20 минут. Объясните причину поднятия воды в трубке.

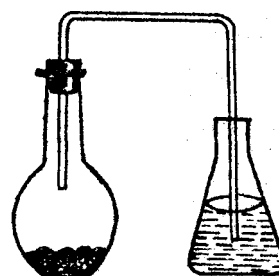


Рис. 3

Напишите уравнение катодной реакции в процессе коррозии.

Опыт 7. Коррозия стали в результате неравномерной аэрации. На поверхность стальной пластинки нанесите каплю ферроксил-индикатора, имеющего в 1 л: а) хлорида натрия 15 г; б) агар-агара 2 г; в) красной кровяной соли 10 г; г) спиртового раствора фенолфталеина 1 мл. Объясните распределение синей и красной окраски в капле индикатора.

Контрольные вопросы и задачи

для защиты лабораторной работы

1. Почему цинк, содержащий значительное количество примесей, растворяется в кислоте быстрее, чем цинк чистый?
2. Какие факторы влияют на скорость коррозионных процессов?

3. Чем отличается коррозия железа в кислой среде от коррозии железа в нейтральной среде?
4. Определите, будет ли корродировать медь в деаэрированном растворе CuSO_4 с образованием ионов Cu^{2+} , если активность ионов водорода равна 10^{-3} моль / л, активность ионов меди – 10^{-2} моль / л [$P(\text{H}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$].
5. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет корродировать в аэрированной нейтральной среде? Напишите уравнения анодной и катодной реакций.
6. Возможна ли коррозия железа в щелочной среде при $\text{pH} = 10$ с выделением водорода. Концентрация Fe^{2+} равна 10^{-5} моль/л? Ответ подтвердите расчетом..
7. Каковы основные процессы на аноде и катоде при водородной поляризации ?
8. Напишите уравнения реакционных процессов на аноде и катоде при кислородной поляризации на железе.
9. Какие стадии являются лимитирующими при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией?
10. Медь не вытесняет водород из кислот, но при стоянии на воздухе начинает растворяться в соляной кислоте. Напишите уравнения реакций.

РАБОТА № 7

Защита металлов от коррозии

Цель работы - ознакомление с основными способами защиты металлов и других конструкционных материалов от коррозии.

Теоретическая часть

Разнообразные способы защиты металлов и сплавов от коррозии можно разделить на три основных вида: нанесение покрытий, обработка среды и электрохимическая защита.

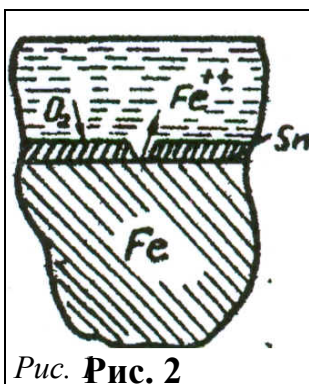


Рис. 2

Наиболее распространенный метод - **применение защитных покрытий**, которые делятся на металлические, неорганические и органические. Все защитные покрытия, прежде всего, изолируют поверхность металла от агрессивной коррозионной среды; такая защита называется механической. Кроме того, металлические покрытия по характеру защиты могут быть анодными или катодными.

Анодными называются такие покрытия, металл которых имеет по сравнению с защищаемым металлом **более отрицательный** электродный потенциал, чем основной металл (например, слой цинка на железе). В случае повреждения анодного покрытия в растворе электролита или в тонкой пленке влаги возникает коррозионный элемент, в котором анодом является металл покрытия. Цинк подвергается растворению, а на основном металле протекает катодный процесс. Таким образом, анодное покрытие защищает металл от коррозии не только механически, но и электрохимически (рис. 1).

Катодными называются такие покрытия, когда металл покрытия имеет, по сравнению с защищаемым металлом, более положительное значение электродного потенциала (например, слой олова на железе). При работе коррозионного элемента, составленного из таких металлов, разрушению будет подвергаться основной металл. Следовательно, катодное покрытие защищает металл от коррозии только механически (рис. 2).

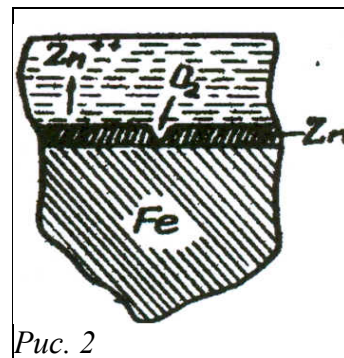


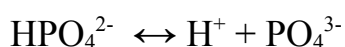
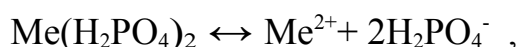
Рис. 2

При защите **неорганическими покрытиями** на поверхности металла получается слой стойкого химического соединения. Например, при оксидировании стальных деталей на их поверхности образуется оксидная пленка черного цвета, состоящая преимущественно из магнетита Fe_3O_4 .

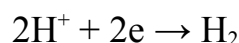
Среди различных способов **оксидирования** сталей наибольшее распространение имеет щелочной метод – «воронение стали», предложенный

доцентом кафедры МВТУ им. Баумана Е.И. Забываевым. Защитные свойства оксидного слоя могут быть повышены путем промасливания только что нанесенного слоя.

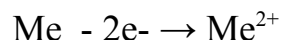
Фосфатирование изделий из железа, цинка и сплавов на основе этих металлов осуществляют нагреванием в 3%-ном растворе препарата «Мажеф», который предоставляет собой смесь дигидрофосфатов марганца и железа. Эти соли в растворе диссоциируют с образованием фосфат- и гидрофосфат- ионов:



Процесс фосфатирования имеет электрохимический характер. На катодных участках металлической поверхности выделяется водород



На анодных участках ионы металла переходят в раствор:



Ионы металлов (Fe^{2+} , Mn^{2+} или Zn^{2+}) образуют с фосфат- и гидрофосфат-ионами трудно растворимые двухзамещенные и нормальные фосфаты, которые кристаллизуются на металлической поверхности в виде темно-серого осадка.

Фосфатные покрытия слабо предохраняют металлы от коррозии и большей частью применяются в качестве грунта под окраску. Защитные свойства их могут быть повышены пропиткой минеральными маслами или раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Электрохимическая коррозия может быть в большой мере замедлена в присутствии небольших количеств веществ, называемых в соответствии с характером их действия замедлителями, или **ингибиторами**.

Ингибиторы коррозии бывают неорганического и органического происхождения. Они широко применяются для защиты металлов. Из

неорганических замедлителей часто используются хроматы, нитриты, силикаты и другие вещества. Механизм их действия различен и сводится к образованию защитных пленок или к адсорбции. Ионы Cr_2O_4^- или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ адсорбируются на активных участках металлической поверхности, делая невозможной коррозию.

Аналогичную роль могут играть полярные молекулы ряда органических веществ, в состав которых входят кислород, сера или азот (амины, пиридин, уротропин и др.). Среди методов защиты металлов от коррозии особое место занимает **электрохимическая защита**. Этот метод защиты применим только в токопроводящей среде. Сущность метода заключается в том, что вся поверхность подлежащего защите металлического сооружения искусственно делается катодом. На практике это осуществляется в основном двумя способами.

Протекторная защита. Защищаемый металлический объект приводят в контакт с другим металлом, имеющим более отрицательный электродный потенциал, чем защищаемый металл. Деталь из более активного металла называется **протектором**. В образовавшейся гальванической паре протектор является анодом, а защищаемый металлический объект - катодом. В этих условиях протектор постепенно разрушается, а коррозия металлической конструкции почти прекращается.

Катодная защита. При этом защищаемое сооружение присоединяют к катоду внешнего источника постоянного тока. В качестве анода используют дополнительный электрод (металлический), который подвергается разрушению, предохраняя тем самым от коррозии защищаемое сооружение.

При помощи электрохимической защиты предохраняют от коррозии морские суда, буи, сваи и эстакады, сооруженные в воде, подземные и подводные трубопроводы, силовые кабели, кабели связи, внутренние поверхности резервуаров, химическую и теплообменную аппаратуру и пр.

Практическая часть

Опыт 1. Коррозия оцинкованного и луженого железа в кислом растворе. В две пробирки налейте по 5мл. воды, прибавьте в каждую по две капли 10%-ной серной кислоты и по две капли раствора красной кровяной соли. В одну пробирку опустите кусочек луженого железа (от консервной банки), в другую - кусочек оцинкованного железа. Наблюдайте, в какой из пробирок появится синее окрашивание. Напишите уравнения электродных реакций. Какое покрытие является анодным, а какое катодным?

Опыт 2. Цинкование меди в щелочном растворе. Опыт проводить в вытяжном шкафу. В фарфоровый тигель налейте немного 10%-ного раствора едкого натра, погрузите в него медную пластинку или медную монету, насыпьте немного цинковой пыли и прокипятите. Извлеките щипцами (!) оцинкованную монету из раствора, промойте ее струёй водопроводной воды, осушите фильтровальной бумагой. Медь покрылась слоем цинка. Напишите электродные реакции. Объясните пути попадания ионов цинка в раствор.

Опыт 3. Оксидирование (воронение) стали в щелочном растворе. Опыт следует выполнять под тягой, пользуясь защитными очками! Стальной образец с целью обезжиривания опустите на 10 мин. в горячий раствор, содержащий 15г/л NaOH, 25г/л Na_2CO_3 и 10г/л Na_3PO_4 . Смойте обезжиривающий раствор проточной водой и поместите образец в ванну для оксидирования, содержащую 700г. NaOH, 200г. NaNO_2 и 50г. NaNO_3 в одном литре воды, при температуре кипения 136 -142°C.

Через 10мин. образец извлеките из ванны, промойте проточной водопроводной водой и осушите фильтровальной бумагой.

Испытайте полученное покрытие на коррозионную устойчивость. Для этого поместите на поверхность оксидированной и неоксидированной пластинок по капле 0,1 н. раствора медного купороса. Отметьте время появления медного пятна на пластинках.

Опыт 4. Фосфатирование стали. _Обезжиренный, как в предыдущем опыте, стальной образец погрузите на стеклянном крючке на 10 мин. в ванну, содержащую 3%-ный раствор препарата "Мажеф" с добавкой 2г. окиси меди на 1л. раствора. Фосфатирование следует вести при температуре 98°C. По окончании процесса образец промойте в воде и высушите. Напишите формулы фосфатов, образующих защитную пленку.

Опыт 5 . Хроматирование цинка. Налейте в пробирку немного 0,1 н. раствора соляной кислоты и опустите кусочек цинка. Когда начнется выделение водорода, бросьте в ту же пробирку несколько кристалликов бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Объясните причину уменьшения скорости выделения водорода.

Опыт 6. Влияние органического ингибитора. Налейте в пробирку 2-5мл. разбавленной серной кислоты. Поместите туда же железную стружку. Нагрейте содержимое пробирки. Наблюдайте выделение водорода и растворение железных стружек.

Добавьте в пробирку одну измельченную таблетку уротропина. Отметьте прекращение выделения водорода Объясните наблюдаемые явления.

Опыт 7. Электрохимическая защита.

7.1. Протекторная защита. В два стакана налейте разбавленный раствор уксусной кислоты (0,5н.). В каждый стакан прибавьте несколько капель раствора йодида калия KI. В один стакан поместите цинковый и свинцовый образцы в контакте друг о другом. Во второй стакан опустите один свинцовый образец. Определите где скорее появится желтое окрашивание, обусловленное присутствием йодида свинца? Объясните результаты опыта.

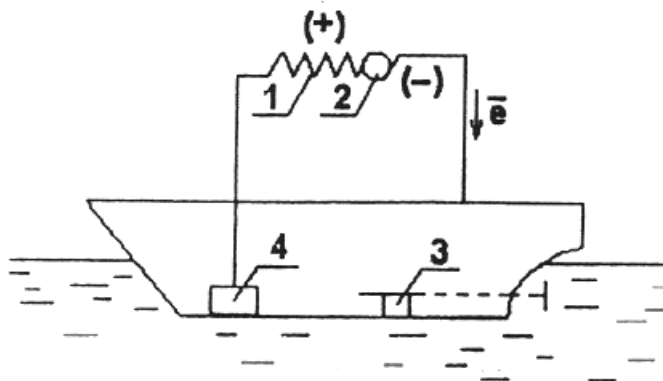
7.2. Катодная защита. В два стакана налейте 3%-ный раствор NaCl. В оба стакана добавьте несколько капель раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. В один из стаканов опустите в качестве анода уголь, а в качестве катода - железный образец. Соедините электроды с плюсами источника постоянного

тока. Для сравнения другой железный образец опустите во второй стакан. Наблюдайте появление турбулевой сини. Где скорее развивается коррозия? Объясните наблюдаемое явление.

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

1. В чем особенности анодного и катодного покрытия? Приведите примеры анодного и катодного покрытия для железа и меди.
2. Почему качество катодного покрытия оценивается главным образом его пористостью?
3. В чем сущность электрохимической защиты металлов от коррозии?
4. Почему цинк, содержащий значительное количество примесей, растворяется в кислоте быстрее, чем цинк чистый?
5. При химической очистке паровых котлов от накипи, снятии окалины с обработанных изделий применяют соляную кислоту. Саму соляную кислоту перевозят в стальной таре с добавкой в неё ингибиторов – замедлителей коррозии (в частности, фосфорную кислоту). Почему опасно пользоваться открытым огнём (зажжённой спичкой, свечой) при осмотре паровых котлов и цистерн изнутри, если цистерну оставили открытой стоять на запасных путях?
6. Для защиты от коррозии в морской воде корпусов судов, корабельных гидротехнических сооружений успешно применяют катодную защиту. Объясните, как работает катодная защита, схема которой приведена на рисунке.

Схема катодной защиты корпуса корабля:



1 – балластное сопротивление 2 – генератор постоянного тока, 3 – сопротивление между гребным винтом и корпусом, 4 – жертвенный анод.

7. Чтобы защитить металл от коррозии, применяют высокотемпературные металлические покрытия. Этот способ используется в ремонтно-восстановительных работах для наращивания изношенного слоя металла, наварки стеллита или нихрома на выхлопные патрубки двигателей внутреннего сгорания, а также хромирования труб из стали. Опишите сущность такого способа защиты.

8. В современной технике используются многослойные покрытия. На поверхность защищаемого металла, например железа, наносится тонкий слой меди, а затем хрома. Укажите, в качестве какого покрытия (анодного, катодного) работает каждый из этих слоев. Ответ поясните схемами превращений. В чем смысл такого чередования металлов-покрытий?

9. Какие из приведенных металлов могут служить протекторами для защиты от коррозии двигателей внутреннего сгорания тепловых электростанций в нейтральной среде? Ответ поясните, приведите схему действия протекторной защиты в данном случае.

1) Na; 2) Zn; 3) Al; 4) W; 5) Ni; 6) Mg.

Ответ: 2, 3, 6.

10. Содержащиеся в топливе примеси серы и её соединений при сгорании превращаются в оксиды серы, которые разрушают детали двигателей. Кроме них газовую коррозию претерпевает арматура печей, лопатки газовых турбин, а также металлы, подвергаемые термической обработке. Для защиты от действий коррозионно активных газов при изготовлении аппаратуры применяют жаростойкое легирование. Какие из приведённых ниже металлов подойдут для этой цели? Почему?

1) Na; 2) Zn; 3) Al; 4) W; 5) Ni; 6) Mg.

РАБОТА № 8

Гальванические элементы

Цель работы - практическое ознакомление с основами электрохимии, изучающей процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока в системе (в гальванических элементах).

Теоретическая часть

Гальваническим элементом - называется устройство, в котором энергия окислительно-восстановительной реакции переходит в электрическую.

Простейший гальванический элемент представляет собой систему из двух находящихся в контакте металлических электродов, помещенных в растворы электролитов. Растворы разделяются пористой перегородкой (мембраной) или электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором электролита. Одним из окислительно-восстановительных гальванических элементов является элемент Даниэля-Якоби, состоящий из медного и цинкового электродов, погруженных соответственно в растворы CuSO_4 и ZnSO_4 (рис.1).

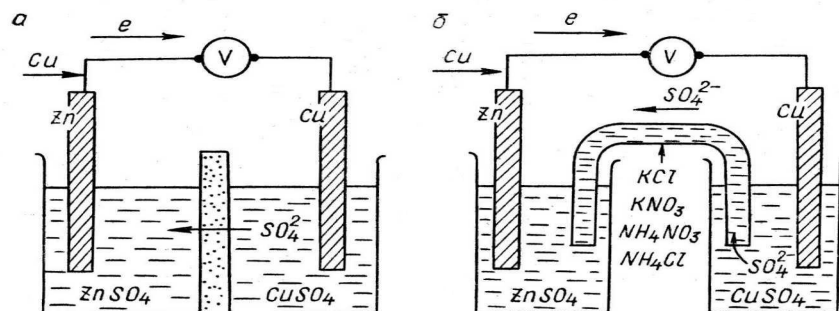


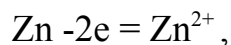
Рис. 1. Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби: а) с пористой диафрагмой; б) с электролитическим мостиком.

Схематично гальванический элемент изображают так:



Сплошной вертикальной линией обозначают границу раздела электрод-раствор, штриховой – границы раздела двух разных растворов с определенным диффузионным потенциалом между ними, двумя сплошными вертикальными чертами – если диффузионный потенциал полностью устранен.

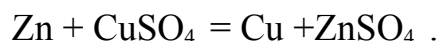
Если электроды замкнуть металлическим проводником, то на цинковом электроде будет протекать окислительный процесс:



а на медном – восстановительный:



Суммарный процесс выразится уравнением:



При бесконечно большом сопротивлении проводника окислительно-восстановительные процессы на электродах протекают бесконечно медленно, что отвечает равновесному состоянию, т. е. **электрохимический процесс является обратимым**. В этом случае наибольшая часть химической энергии перейдет в электрическую, а получаемая при этом работа будет максимальной.

Измеренную в таких условиях разность потенциалов между электродами называют электродвижущей силой гальванического элемента E (ЭДС), она равна сумме скачков потенциалов на всех границах раздела фаз:

$$E = \varphi_k + \varphi_a + \varphi_{\text{конт}} + \varphi_{\text{дифф}} \quad (1)$$

Контактный потенциал, возникающий на границе раздела двух разнородных металлов, является составляющей электродного потенциала, выделить его отдельно не представляется возможным. Значения диффузионного потенциала невелики и практически сводятся к нулю перемешиванием раствора. ЭДС записывается как разность электродных потенциалов:

$$E = \varphi_k - \varphi_a \quad (2)$$

где φ_k – потенциал катода, электрода, на котором происходит процесс восстановления (к нему направлен поток электронов, условно принимается положительным); φ_a – потенциал анода, электрода, на котором происходит процесс окисления (источник электронов, принимается отрицательным). В этом случае ЭДС гальванического элемента будет положительной, а изменение энергии Гиббса будет отрицательным, что имеет место при самопроизвольных процессах.

Электрическая работа гальванического элемента при изобарно-изотермическом процессе совершается за счет убыли энергии Гиббса:

$$-\Delta G = zFE \quad (3)$$

где z – число электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея; E – ЭДС гальванического элемента. Суммируя стандартные потенциалы реагентов и продуктов реакции с учетом знаков, можно определить изменение свободной энергии Гиббса ΔG^0 в стандартных условиях:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) можно определить константу термодинамического равновесия в гальваническом элементе:

$$\ln K = zFE^0 / RT \quad (5)$$

Выразив ΔG через $-zFE$, получим уравнение известное как уравнение Нернста.:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (6)$$

Оно позволяет рассчитать равновесную ЭДС электрохимической ячейки, если известны значения стандартной ЭДС (E^0) и равновесные активности участвующих в реакции веществ. В частности, для реакции



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a a_B^b}{a_{Red}^c a_C^d} \quad (8)$$

В электрохимии принято записывать уравнение Нернста не для полной ячейки, а для отдельных электродов. Причем для каждой электродной полуреакции оно имеет такой же вид, то есть активности окисленных веществ приводятся в числителе, а восстановленных – в знаменателе (φ - электродный потенциал):

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (9)$$

При расчетах (для $T = 298 \text{ K}$) удобно применять уравнение (9) в виде:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (10)$$

На практике обычно вместо активности используют концентрации, так как в разбавленных растворах они приближенно равны.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно, так как для подключения измерительного прибора необходим второй электрод – **электрод сравнения**. Эти электроды должны быть обратимыми и иметь устойчивые во времени хорошо воспроизводимые потенциалы.

Согласно международному соглашению, значения электродных потенциалов приводятся по отношению к *стандартному водородному электроду*, **электродный потенциал которого условно принят за нуль** при любых температурах. Стандартный водородный электрод – это платиновая пластинка, покрытая мелкодисперсной платиной (платиновая чернь) путем электрохимического восстановления платины из раствора. Пластина насыщается газообразным водородом под давлением в 1 атм в растворе с активностью ионов водорода, равной 1 моль/л (водный раствор H_2SO_4 , HCl), электродный процесс водородного электрода записывается уравнением:



Электродные потенциалы определенные относительно стандартного водородного электрода (при активности ионов металла в растворе, равной 1 моль/л) называются стандартными электродными потенциалами.

Если ЭДС гальванического элемента измеряется при активности ионов в растворе, равной единице, то она называется стандартной ЭДС:

$$E^0 = \varphi_k^0 - \varphi_a^0.$$

Различают несколько типов электродов.

Электроды первого рода – двухфазные – обратимы относительно катиона или аниона. Это твердые электроды, содержащие металл или неметалл, погруженные в растворы, содержащие их ионы. Для таких электродов уравнение Нернста можно записать в виде:

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}/M} \quad (11)$$

или для $T=298 \text{ K}$:

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}/M} \quad (12)$$

(активность атомов электрода принимается равной единице).

К этому же типу относятся жидкие амальгамные электроды, в которых активные металлы, например, натрий, калий, цинк, применяемые в виде раствора в ртути, погружаются в раствор соли того же металла. Потенциал их определяется равновесием между атомами металла в ртути и ионами металла в растворе.

К **электродам второго рода** относят трехфазные электроды, обратимые относительно катиона и аниона. Это металлические электроды, покрытые слоем их труднорастворимых соединений (солей, оксидов, гидроксидов), погруженные в насыщенные растворы хорошо растворимых солей с одноименным анионом. Примером может служить хлорсеребряный электрод, представляющий серебряную проволоку, покрытую слоем труднорастворимого

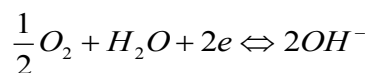
хлористого серебра AgCl и погруженную в насыщенный раствор хлорида (NaCl, KCl) или HCl.

Газовые электроды (трехфазные) относят к электродам первого рода, они могут быть обратимы относительно катиона и аниона. Любой газовый электрод представляет собой полуэлемент, состоящий из металлического проводника, контактирующего одновременно с определенным газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник необходим не только как проводник с электронной проводимостью, но и как катализатор электродной реакции. Этим требованиям лучше всего отвечает платинированная платина.

Электродные потенциалы газовых электродов (кислородный, водородный, хлорный электроды) зависят от активности потенциалопределяющих ионов в растворе и от парциального давления газа. Расчет потенциала водородного электрода производят по формуле:

$$\varphi_{H^+/H_2} = 0,0591 \lg a_{H^+} = -0,0591 pH \quad (13)$$

Кислородный электрод представляет собой платинированную платину, погруженную в раствор щелочи, через который пропускается кислород. При насыщении платины кислородом устанавливается равновесие:



Потенциал кислородного электрода рассчитывают по формуле:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 1,228 - 0,0591 pH \quad (14)$$

По уравнениям (13) и (14) можно рассчитать потенциалы водородного и кислородного электродов при любых значениях pH.

Концентрационные гальванические элементы

В таких гальванических элементах электроды представляют собой одинаковые вещества. ЭДС возникает в этом случае не за счет разной химической природы анода и катода, а вследствие различных активностей (концентраций) ионов в приэлектродных растворах. Величина ЭДС таких

гальванических элементов определяется отношением активностей ионов в катодном и анодном пространстве.

При прохождении электрического тока потенциал электрода отклоняется от своего равновесного значения, что называют поляризацией ΔE или перенапряжением ¹⁷. При смещении потенциала электрода в положительную сторону происходит **анодная поляризация**, при этом скорость реакции окисления возрастает. При смещении потенциала электрода в отрицательную сторону возрастает скорость реакции восстановления и это называется **катодной поляризацией**.

Поскольку электрохимический процесс является гетерогенным, то подчиняется законам химической кинетики гетерогенных реакций и включает следующие стадии:

- ☐ подвод участников реакции к поверхности электрода;
- ☐ адсорбция реагирующих частиц на поверхности электрода;
- ☐ собственно электрохимическая реакция, при которой происходит перенос заряда через границу раздела фаз.
- ☐ отвод продуктов реакции в объем раствора или образование новой фазы (твердой, газообразной).

Кроме того, возможны и химические реакции – как до, так и после протекания электрохимической реакции. Тип поляризации определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Концентрационная поляризация связана с лимитирующим процессом изменения концентрации электролита в приэлектродном слое при прохождении тока, ее устраняют перемешиванием раствора.

Электрохимическая поляризация вызывается замедленностью электрохимической реакции разряда или образования ионов.

Химическая поляризация – изменением химической природы электрода (например, газовыделение, окисление электрода меняют значение его потенциала).

Связь между перенапряжением и плотностью тока выражается уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \lg j \quad (23)$$

Константа b мало зависит от природы металла или состава раствора, для многих металлов при $T = 298$ К близка к значению 0,12. Константа a – это величина перенапряжения при плотности тока, равной единице, она характеризует степень необратимости процесса на электроде и зависит от природы металла, состояния его поверхности, состава электролита и температуры. Определить константы a и b можно экспериментально. Необходимо снять поляризационные кривые и построить график зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока.

Практическая часть

Перед проведением измерений электроды следует зачистить наждачной бумагой, промыть дистиллированной водой и протереть фильтровальной бумагой. Электролитические мостики – обмывают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой.

Опыт 1. Окислительно-восстановительные гальванические элементы (Даниэля - Якоби). Опыт проводится с медно-цинковым гальваническим элементом, предложенным в середине 19 века русским физиком Б. Якоби и французским Дж. Даниэлем.

В один стаканчик налейте 20 мл. 1М раствора CuSO_4 . В три других – по 20 мл раствора ZnSO_4 различной концентрации: 0,01; 0,1 и 1М. Опустите медный электрод в раствор CuSO_4 , а цинковый – последовательно в растворы ZnSO_4 указанных выше концентраций. Соедините полуэлементы – растворы

CuSO_4 и ZnSO_4 электролитическим мостиком и измерьте при помощи милливольтметра ЭДС всех трех гальванических элементов.

Запишите полученные данные в таблицу. Рассчитайте по уравнению Нернста электродные потенциалы медного и цинкового электродов, а затем теоретические значения ЭДС исследуемых гальванических элементов. Активности ионов меди и цинка примите равными их концентрациям. Сравните расчетные и теоретические значения. Нарисуйте график изменения значения ЭДС с концентрацией ZnSO_4 . Напишите уравнения электродных процессов, протекающих в гальваническом элементе.

Таблица 1

Значения электродвижущей силы

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

№ п/п	Электрохимическая схема гальванического элемента	Теоретическая ЭДС, В	Экспериментальная ЭДС, В
1	$(-) \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} (+)$ $C(\text{Zn}^{2+})=0,01 \text{ M}; \quad C(\text{Cu}^{2+})=1 \text{ M}$		
2	$C(\text{Zn}^{2+})=0,1 \text{ M}; \quad C(\text{Cu}^{2+})=1 \text{ M}$		
3	$C(\text{Zn}^{2+})=1 \text{ M}; \quad C(\text{Cu}^{2+})=1 \text{ M}$		

Опыт 1. Концентрационные гальванические элементы. В один стаканчик налейте 20 мл. 1М раствора CuSO_4 . В три других – по 20 мл раствора CuSO_4 различной концентрации: 0,01; 0,1 и 1М. Опустите медные электроды в растворы CuSO_4 указанных выше концентраций. Соедините полуэлементы – растворы CuSO_4 - электролитическим мостиком и измерьте при помощи милливольтметра ЭДС всех трех гальванических элементов.

Запишите полученные данные в таблицу. Рассчитайте по уравнению Нернста электродные потенциалы медных электродов, а затем теоретические значения ЭДС исследуемых гальванических элементов. Активности ионов меди примите равными их концентрациям.

Таблица 2

**Значения электродвижущей силы
концентрационных гальванических элементов**

№ п/п	Схема концентрационного гальванического элемента	Теоретическая ЭДС, мВ	Экспериментальная ЭДС, мВ
1	$(-)Cu \mid CuSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu (+)$ $C(Cu^{2+})=0,01 M; \quad C(Cu^{2+})=1 M$		
2	$C(Cu^{2+})=0,1 M; \quad C(Cu^{2+})=1 M$		
3	$C(Cu^{2+})=1 M; \quad C(Cu^{2+})=1 M$		

Опыт 3. Процессы на электродах окислительно-восстановительного пары вольтового столба. Опыт проводится с медно-цинковым гальваническим элементом, представляющим собой скрепленные вместе цинковую и медную пластинки. В фарфоровую чашечку с небольшим количеством раствора хлористого калия прибавьте 2-3 капли раствора фенолфталеина.

Опустите в полученный раствор скрепленные вместе медную и цинковую пластинки (очистите их предварительно наждачной бумагой). Наблюдайте появление окраски фенолфталеина у одного из электродов. Определите у какого из электродов изменилась окраска раствора.

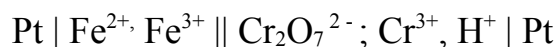
Объясните причину изменения окраски раствора и напишите уравнения соответствующих процессов, происходящих на электродах.

**Контрольные вопросы и задачи
для защиты лабораторной работы**

1. Укажите принципиальное отличие окислительно-восстановительных и концентрационных элементов.
2. Какими причинами могут быть обусловлены различия теоретического и экспериментального значений ЭДС гальванических элементов?
3. Определите концентрацию ионов серебра в электролите, в который погружен серебряный электрод, если этот электрод, соединенный с нормальным водородным электродом дает разность потенциалов 0,73 В

4. Один из наиболее распространенных гальванических элементов состоит из металлического железа, погруженного в раствор сульфата железа (II) и металлической меди, погруженной в раствор сульфата меди (II). Определите, какой металл является анодом, а какой катодом. Напишите катодную, анодную и токообразующую реакции. Составьте схему гальванического элемента.

5. Имеется гальванический элемент



Напишите катодную, анодную и токообразующую реакции.

6. Для **концентрационного гальванического элемента** (электроды из одинакового металла погружены в раствор одного и того же электролита разной концентрации), состоящего из хрома, погруженного в растворы CrCl_3 0,001М и 0,01М, рассчитайте э.д.с. и составьте схему гальванического элемента. В каком направлении будут перемещаться электроны при работе этого элемента?

7. Потенциал водородного электрода в приготовленном водном растворе равен -0,2В. Определите концентрацию ионов водорода в растворе, считая, что коэффициент активности ионов H^+ равен $\gamma=0,95$.

8. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кобальт служил бы анодом, а в другом – катодом. Напишите уравнения катодного, анодного и токообразующего процессов. Рассчитайте значения стандартных э.д.с. составленных гальванических элементов.

9. Вычислить потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе PbBr_2 , если $C_{\text{Br}^-} = 0,1$ моль/л, а $\text{ПР } \text{PbBr}_2 = 9,1 \cdot 10^{-6}$

Ответ: -0.24 В.

10. Имеется два гальванических элемента: первый составлен из серебряного электрода, погруженного в 1 М раствор AgNO_3 и медного электрода, погруженного в 1 М раствор $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2$, а второй составлен из цинкового электрода, погруженного в 1 М раствор ZnSO_4 и железного электрода,

погруженного в 1 М раствор FeSO_4 . Какой из этих гальванических элементов является более эффективным? Ответ поясните расчетом.

11. Гальванический элемент составлен из стандартного железного электрода и кадмиевого электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы Cd^{2+} . При какой концентрации ионов Cd^{2+} э.д.с. этого элемента будет равна нулю?

Ответ: 0.056 моль/л

12. Э.д.с. гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов, равна 0,4В. Чему равен рН раствора, в который погружен анод, если катод погружен в раствор с рН = 4?

Ответ: 10,8.

РАБОТА № 9

Электролиз

Теоретическая часть

Электролиз – совокупность электрохимических окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах при прохождении через раствор или расплав электрического тока.

На катоде - электроде, присоединенном к отрицательному полюсу внешнего источника тока, происходят процессы **восстановления**.

На аноде - электроде, присоединенном к положительному полюсу источника, идут процессы **окисления**.

Если в растворе имеются различные катионы и анионы, то разряд их на соответствующих электродах происходит в определенной последовательности.

Катионы разряжаются на катоде в соответствии с положением металлов в ряду напряжений – в первую очередь при наименьших значениях катодных потенциалов разряжаются катионы менее активных металлов, как имеющие большее сродство к электрону.

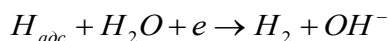
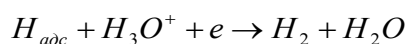
На аноде разряжаются анионы - вначале с большей подвижностью, имеющие меньшие радиус и заряд.

Поскольку перенапряжение (электрохимическая поляризация) при катодном осаждении металлов невелико, но очень значительно при выделении водорода и кислорода, то возможно катодное выделение металлов, стандартные электродные потенциалы которых расположены в ряду напряжений между алюминием и водородом. Кроме того, при увеличении рН раствора потенциал водородного электрода смещается в сторону отрицательных значений. Таким образом, высокое перенапряжение водорода позволяет осуществлять электроосаждение металлов, электродные потенциалы которых более отрицательны, чем потенциал водородного электрода (например, электролитическое хромирование, цинкование, никелирование, лужение и т. д.).

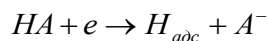
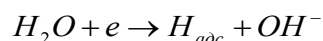
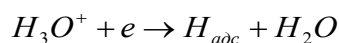
Поскольку процесс восстановления водорода, как собственно электрохимический процесс, является многостадийным, причина водородного перенапряжения заключается в замедленности одной из его стадий. Если происходит значительная адсорбция атомарного водорода поверхностью катода, то процесс лимитируется рекомбинацией адсорбированных атомов в молекулы на поверхности электрода с их последующей десорбцией



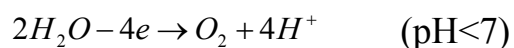
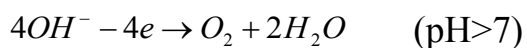
либо электрохимической десорбцией, заключающейся в разряде молекул воды или ионов гидроксония непосредственно на адсорбированных атомах водорода:



В других случаях процесс лимитируется стадией разряда ионов гидроксония или молекул воды по одному из следующих катодных процессов:



Образование кислорода на аноде, в зависимости от рН раствора, происходит по одному из следующих анодных процессов:



При промышленном электрохимическом способе получения водорода и кислорода их перенапряжение необходимо снижать для уменьшения энергозатрат, с этой целью применяют электроды – катализаторы, содержащие металлы, на которых выделение газов происходит с меньшим перенапряжением.

Для проведения электролиза растворов различных соединений необходимо приложить минимальную разность потенциалов, называемую **напряжением разложения электролита** U_{np} . Эта величина превышает ЭДС соответствующего гальванического элемента, что объясняется необходимостью компенсировать перенапряжение на электродах.

Так как потенциалы поляризованных электродов φ_a, φ_k отличаются от равновесных $\varphi_{p,a}, \varphi_{p,k}$ на величину перенапряжения, то есть:

$$\varphi_a = \varphi_{p,a} + \eta_a; \quad \varphi_k = \varphi_{p,k} - \eta_k, \quad (24)$$

напряжение разложения U_{np} равно:

$$U_{np} = \varphi_{p,a} - \varphi_{p,k} + \eta_a + \eta_k = U_o + \eta_a + \eta_k \quad (25)$$

где U_o – обратимое напряжение разложения электролита, численно равное разности равновесных потенциалов электродов, то есть ЭДС соответствующего гальванического элемента. Аналогично, потенциалы выделения веществ на электродах (или потенциалы растворения) превышают потенциалы электродов при равновесном процессе в гальваническом элементе.

Процесс электролиза состоит из двух типов реакций. На катоде положительно заряженные ионы восстанавливаются, а на аноде отрицательно заряженные ионы теряют полностью или частично свой отрицательный заряд. При этом различают первичный и вторичный этап

этих процессов. Первичный – связан с отдачей или присоединением электронов материалом электродов, а вторичный – с теми процессами, в которых затем участвуют продукты первичного этапа. Процессы эти осуществляются, как правило, в несколько стадий и представляют собой *последовательность одноэлектронных реакций*.

Цепочка этих реакций начинается с движения реагирующих частиц под действием электрического поля от внешнего источника тока к поверхности электродов. Скорость того или иного превращения на каждой стадии зависит от нескольких факторов, главными из которых являются: состав и концентрация электролита, природа составляющих его ионов, материал электродов (особенно анода), наложенного электродного потенциала, температуры и гидродинамических условий (например, перемешивание).

Мерой скорости протекания процесса электролиза служит плотность тока – количество электрических зарядов, переносимых через единицу поверхности электрода в единицу времени.

В 1834 г. Фарадей установил зависимость между количеством электричества, необходимым для электрохимического превращения вещества, и массой образовавшегося продукта m . Количество образующихся продуктов определяется **законами Фарадея**.

Первый закон:

Масса вещества, прореагировавшего на электродах, прямо пропорциональна силе тока и времени, т.е. количеству прошедшего электричества..

Коэффициентом пропорциональности k является электрохимический эквивалент $k = A / n$.

Второй закон:

При одинаковом количестве электричества, пропущенного через электролит, массы веществ, выделившихся на электродах пропорциональны молярным массам их электрохимических эквивалентов.

Количество электричества, приходящееся на один моль прошедших электронов носит название **постоянная Фарадея $F = 96\,484,56 \text{ Кл / моль электронов}$** .

Практическая часть

Опыт 1. Противоположность процессов на электродах при работе гальванического элемента и при электролизе. Медный и цинковый электроды, погруженные в 10%-ный раствор хлористого калия, замкните накоротко с помощью перемычки. В течение 1-2 минут наблюдайте, на каком электроде выделяется водород. Снимите перемычку и соедините медный электрод с положительным полюсом, а цинковый - с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока. В течение 1-2 мин. наблюдайте, на каком электроде теперь выделяется водород. Нарисуйте с обозначением полюсов схемы гальванического элемента и электролизной ванны. Напишите уравнения электродных процессов в обоих случаях.

Опыт 2. Вторичные процессы при электролизе. В U-образную трубку налейте 5%-ный раствор йодистого калия. В одно колено прибавьте несколько капель крахмала, в другое - 2-3 капли раствора фенолфталеина. Осторожно опустите электроды. Включите электролизер во внешнюю цепь так, чтобы электрод, опущенный в колено с добавкой крахмала, был соединен с положительным полюсом источника постоянного тока. Наблюдайте за изменением окраски раствора у электродов. Напишите уравнения реакций, происходящих на электродах.

Опыт 3. Последовательность разряда ионов при электролизе. В U-образную трубку налейте раствор Na_2SO_4 так, чтобы угольные электроды

были погружены на 2 см в раствор. В оба колена трубки добавьте немного лакмуса. Присоедините к электродам постоянный ток. Объясните происходящее изменение окраски индикатора. Напишите уравнения реакций на электродах.

Опыт 4. Электролиз раствора хлорида натрия с растворимым и инертными электродами. В U-образную трубку налейте 10% раствор NaCl. В оба колена добавьте несколько капель красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Осторожно опустите электроды. Включите электролизер во внешнюю цепь так, чтобы железный электрод был соединен с положительным полюсом источника постоянного тока. Наблюдайте изменение окраски у железного электрода. Затем соедините угольный электрод с положительным полюсом, а железный – с отрицательным полюсом внешнего источника тока. Выделение каких газов наблюдается при электродах? Объясните происходящие явления. Напишите уравнения электродных процессов в обоих случаях. К какому источнику тока нужно присоединить металлическое изделие, чтобы нанести на него покрытие электрохимическим методом?

Контрольные вопросы и задачи для защиты лабораторной работы

1. Сравните, какие продукты будут находиться в растворе в результате электролиза водного раствора нитрата меди (II) с инертными электродами в двух случаях: а) соль полностью подвергнута электролизу, и после этого электроды сразу вынуты из раствора; б) соль полностью подвергнута электролизу, после этого в течение некоторого времени электроды остаются в растворе.

2. Электролиз 400 г 8,5%-ного раствора нитрата серебра продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 25 г. Вычислите массовые доли

соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

3. Электролиз 400 г 8%-ного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока масса раствора не уменьшилась на 20,5 г. Вычислите массовые доли соединений в растворе, полученном после окончания электролиза, и массы веществ, выделившихся на инертных электродах.

4. Электролиз 5%-ного водного раствора сульфата меди (II) продолжали до тех пор, пока массовая доля растворенного вещества не стала равна 7%. На одном графике изобразите зависимость от времени количества всех веществ, выделяющихся на инертных электродах. На другом графике (с тем же масштабом времени) изобразите зависимость массы раствора от времени. Объясните качественные особенности приведенных графиков.

5. Железную пластину массой 25,0 г. поместили в 50 г. 20%-ного раствора сульфата меди. Через некоторое время пластинку извлекли из раствора, промыли, высушили. Масса пластинки стала равной 26,0 г. Объясните причину увеличения массы пластинки. Рассчитайте состав оставшегося раствора.

6. При взаимодействии 5 г смеси железа и цинка с раствором сульфата меди, взятого в избытке, образовалось 6 г металлической меди. Определите состав смеси металлов. Какова последовательность растворения металлов? Напишите уравнения реакций и докажете термодинамическую возможность их прохождения.

7. Оцените минимально необходимое для разложения электролита напряжение. Напомним: оно определяется вычитанием из значения электродного потенциала аниона аналогичного значения для катиона. Как следует поступить в случае кислородосодержащих анионов?

8. Сколько времени следует пропускать ток силой 5 А через раствор NaCl для получения 20 г NaOH?

9. Никелевые электроды погружены в 1 *M* раствор NiSO₄. В результате электролиза через 1 ч масса одного из электродов уменьшилась на 1,000 г. Чему равна сила тока? Что произошло с другим электродом? Напишите уравнения реакций.

10. Укажите продукты электролиза раствора, содержащего 1 *M* NaCl и 1 *M* NaOH.

11. Какой металл выделится в первую очередь при электролизе раствора нитратов меди и серебра?

Использованная литература

1. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н. - Химия. Учебник для ВУЗов. М.: Изд-во МГТУ, 2003, изд.2-е, - 720 с.
2. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. - Теоретические основы общей химии. М.:Изд-во МГТУ,Изд.2-е,2004, -748с.
3. Горбунов А.И.,Филиппов Г.Г.,Федин В.И. -Химия.М.:МГТУ,2007, - 688с.
4. Ермолаева В.И., Горшкова В.М., Слынько Л.Е. - Химия элементов, М.: Изд-во МГТУ, 2007, - 176с.
5. Фадеев Г.Н., Двумичанская Н.Н.. - Решение задач по курсу «Химия» для нехимических ВУЗов, ч.1. М.: Дом педагогики, 2000, - 72 с.
6. Фадеев Г.Н., Двумичанская Н.Н., Степанов М.Б., Матакова С.А. - Решение задач по курсу «Химия» для нехимических ВУЗов, ч.2. М.: Дом педагогики, 2008, - 64 с.
7. Оленин С.С., Фадеев Г.Н. - Неорганическая химия, М.: Высшая школа,

1979, - 383 с.

8. Фадеев Г.Н., Е.В. Быстрицкая, М.Б. Степанов, С.А. Матакова. - Задачи и тесты для самоподготовки по химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008, - 310 с.

9. Коррозия и защита металлов, М.: МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1964, - 11 с.

10. Бадаев Ф.З., Горячева В.Н., Гуров А.А., Мандругина Т.Н. – Коррозия металлов, М.: Изд-во МГТУ, 1993, - 40с.

11. Гуров А.А., Сабельникова Т.М., Бадаев Ф.З., Горячева В.Н., Батюк В.А. – Защита от коррозии, М.: Изд-во МГТУ, 1994, - 40с.

12. Саверина Н.А. - s-Металлы. Жесткость воды. М.: МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1977, - 8 с.

13. Саверина Н.А. –Коррозия металлов.МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1977, - 8 с.

14. Кротов Н.А., Березина С.Л., Фадеев Г.Н., Хмарцева Л.А. – Методические указания к лабораторным работам по курсу «Химия», ч. 2. М.: МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1983, - 32 с.