

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

---

Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет «ЛЭТИ»

---

**ХИМИЯ**

**Методические указания к лабораторным работам**

Санкт-Петербург  
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»  
2011

УДК 544(07)

Химия: методические указания к лабораторным работам по химии /сост.: Г. В. Федотова, В. Ф. Иванов, О. В. Рахимова, Н. И. Коузова, В. Н. Художкин. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 88 с.

Включают 17 работ, относящихся ко всему курсу химии. Выполнение лабораторных работ, помимо закрепления лекционного материала, способствует приобретению студентами первых навыков проведения научно-исследовательской работы.

Предназначены для бакалавров по направлениям: 210100, 200100, 200300, 220400, 210400, 201000, 210600, 220100, 210300, 210200, 140600.

Утверждено  
редакционно-издательским советом университета  
в качестве методических указаний

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011

Восприятие теоретического курса химии в значительной степени облегчается, если основные его разделы подкреплены соответствующими лабораторными работами. В данных методических указаниях представлены работы, относящиеся ко всем разделам курса химии, читаемого студентам в СПбГЭТУ «ЛЭТИ». В лабораторные работы заложены элементы исследовательской работы, что способствует приобретению студентами первых навыков проведения НИР. Для эффективности самостоятельной работы студентов и подготовки их к лабораторному практикуму приводятся вопросы для самоконтроля по определенным разделам курса.

## 1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ И ОСНОВАНИЙ

**Цели работы:** ознакомление с методами получения оксидов и оснований и изучение их химических свойств.

Оксиды – химические соединения, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления «–2».

Оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие. Последних довольно мало (CO, NO, N<sub>2</sub>O), они не образуют солей ни с кислотами, ни со щелочами. Солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды (CuO, Na<sub>2</sub>O и др.), которым соответствуют гидроксиды, относящиеся к классу оснований. Реагируя с кислотами, они образуют соль и воду. Основные оксиды – это оксиды металлов. Для них характерен ионный тип химической связи. У металлов, входящих в состав основных оксидов, степень окисления, как правило, бывает не выше +3.

Кислотными называют оксиды (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и др.), которым соответствуют гидроксиды, относящиеся к классу кислот. Реагируя с основаниями, эти оксиды образуют соль и воду. Кислотные оксиды – это, главным образом, оксиды неметаллов с ковалентной связью. Степень окисления металлов в кислотных оксидах, как правило, больше +4 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

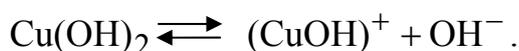
Амфотерными называются оксиды (ZnO, PbO и др.), которые обладают двойственными свойствами и ведут себя в одних условиях как основные, а в других – как кислотные, т. е. образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями.

Многие элементы проявляют переменную степень окисления, образуют оксиды различного состава, что учитывается при названии оксида указанием

валентности элемента, например: CrO – оксид хрома (II), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид хрома (III), CrO<sub>3</sub> – оксид хрома (VI).

Существуют соединения элементов с кислородом, которые по составу относятся к классу оксидов, но по своему строению и свойствам принадлежат к классу солей. Это так называемые пероксиды или переокиси. Обычно их рассматривают как соли слабой кислоты (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), например Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Характерной особенностью строения этих соединений является наличие в их структуре двух связанных между собой атомов кислорода Na–O–O–Na.

Основания – это гидроксиды металлов, при диссоциации которых образуются гидроксид-ионы (OH<sup>-</sup>) и основные остатки:



Кислотность оснований определяется числом гидроксид-ионов в молекуле основания. Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:

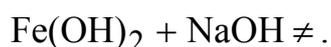
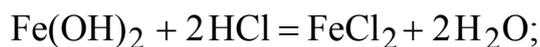


Названия оснований составляют из слова «гидроксид» и названия металла (NaOH – гидроксид натрия) с указанием валентности, если металл образует несколько оснований, например: Fe(OH)<sub>2</sub> – гидроксид железа (II), Fe(OH)<sub>3</sub> – гидроксид железа (III).

По растворимости в воде различают: основания, растворимые в воде – щелочи (гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов), основания, нерастворимые в воде, например Cu(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> и др.

Водные растворы щелочей изменяют окраску индикаторов: в их присутствии лакмус синее, бесцветный фенолфталеин становится малиновым, метиловый оранжевый – желтым. Щелочи получают, растворяя в воде оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

Основания реагируют с кислотными оксидами и кислотами с образованием соли и воды и не реагируют с основными оксидами и щелочами:



Нерастворимые основания разлагаются при нагревании.

Амфотерные гидроксиды проявляют как основные, так и кислотные свойства. К ним относятся, например, Cr(OH)<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Be(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> и др.

## 1.1. Порядок выполнения работы

### *Получение оксидов*

*Опыт 1.1.* Медный провод (или пластину) зажать тигельными щипцами, внести в пламя спиртовки и нагреть до почернения. Объяснить наблюдаемое явление.

*Опыт 1.2.* Получить в пробирке голубой осадок гидроксида меди (II) взаимодействием нескольких капель раствора  $\text{CuSO}_4$  с избытком раствора щелочи. Осторожно нагреть полученный осадок. Как изменится цвет осадка?

*Опыт 1.3.* Поместить в пробирку немного карбоната меди (II) и нагреть в пламени спиртовки. Наблюдать изменение цвета соли.

*Опыт 1.4.* Зажать щипцами небольшой кусочек мела и прокалить его в течение 5...7 мин в верхней части пламени спиртовки. Что наблюдается? Затем, добавив в пробирку с водой несколько капель фенолфталеина, опустить в нее прокаленный кусочек мела. Объяснить наблюдаемое явление.

### *Свойства основных оксидов*

*Опыт 1.5.* В фарфоровую чашку положить несколько кусочков оксида кальция и добавлять к нему порциями воду. Как меняется объем содержимого чашки? Происходит ли выделение или поглощение тепла?

*Опыт 1.6.* Положить в пробирку несколько крупинок оксида меди (II) и добавить 10–12 капель соляной или серной кислоты. Осторожно нагреть. Что наблюдается?

### *Свойства кислотных оксидов*

*Опыт 1.7.* В пробирку поместить с помощью стеклянной палочки (или микрошпателя) немного оксида фосфора (V), затем добавить несколько капель воды. Что наблюдается? Испытать полученный раствор лакмусом. Изменится ли окраска лакмуса? Почему?

*Опыт 1.8.* Налить в пробирку примерно 1 мл раствора гидроксида кальция, пропустить оксид углерода (IV) из аппарата Киппа через этот раствор. Что наблюдается?

### *Свойства амфотерных оксидов*

*Опыт 1.9.* В две пробирки поместить по одному микрошпателю оксида цинка. В первую пробирку добавить 10–15 капель соляной или серной кислоты, во вторую – столько же концентрированного раствора щелочи. Встряхи-

вать содержимое обеих пробирок до растворения осадка. Написать уравнения реакций.

### ***Получение оснований***

*Опыт 1.10.* В фарфоровую чашку поместить один микрошпатель оксида кальция или оксида бария и добавить 15–20 капель воды. Размешать содержимое стеклянной палочкой и добавить 2–3 капли фенолфталеина. Отметить цвет индикатора и написать уравнение реакции.

*Опыт 1.11.* В пробирку с несколькими каплями раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавить по каплям раствор гидроксида кальция до образования осадка. Отметить его цвет. Что представляет собой раствор над осадком? Составить уравнение реакции.

*Опыт 1.12.* В пробирку с раствором сульфата меди (II) добавить избыток гидроксида натрия. Прodelать аналогичные опыты с растворами солей железа (III) и марганца (II). Отметить цвет растворов. Составить уравнения реакций.

### ***Свойства оснований***

*Опыт 1.13.* В трех пробирках испытать действие индикаторов – фенолфталеина, лакмуса, метилового оранжевого – на раствор щелочи. Записать наблюдение.

*Опыт 1.14.* В пробирку с 6–8 каплями раствора щелочи прибавить 2–3 капли фенолфталеина. Добавить по каплям раствор кислоты до исчезновения окраски индикатора. Составить уравнение реакции нейтрализации.

*Опыт 1.15.* В пробирку с 6–8 каплями раствора соли свинца (II) прибавить по каплям раствор щелочи до образования осадка (после прибавления каждой капли пробирку встряхивать). Отметить цвет осадка и написать уравнение реакции.

*Опыт 1.16.* Получить осадок гидроксида никеля (II), прибавляя к 2–3 каплям раствора соли никеля (II) избыток раствора щелочи. Испытать действие кислоты на полученный осадок. Что наблюдается? Составить уравнение реакции.

*Опыт 1.17.* Получить осадок гидроксида свинца (II), как указано в опыте 1.15. Нагреть его в пламени горелки. Как изменяется цвет осадка? Записать наблюдения и составить уравнения реакций.

## ***Получение амфотерных гидроксидов и их свойства***

*Опыт 1.18.* В две пробирки поместить по 5 капель раствора соли цинка. Добавлять по каплям раствор NaOH до образования осадка (пробирки встряхивать для перемешивания). К полученному в первой пробирке осадку прибавить раствор кислоты, к осадку во второй пробирке – избыток раствора щелочи. Происходит ли растворение осадка в обеих пробирках? Записать наблюдения и составить уравнения реакций.

*Опыт 1.19.* Повторить опыт 1.18, используя в качестве реактива растворы солей алюминия и хрома (III). Написать уравнения реакций. Сделать вывод о свойствах гидроксидов цинка, алюминия и хрома (III).

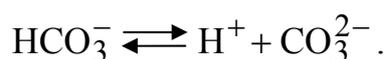
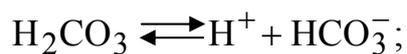
### **1.2. Требования к отчету**

Написать уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

## **2. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

***Цель работы:*** ознакомление с некоторыми способами получения кислот, солей и с их химическими свойствами.

Кислоты – это электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются ионы водорода ( $H^+$ ) и анионы кислотных остатков



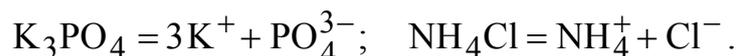
По наличию кислорода в своем составе кислоты делятся на бескислородные (например, HCl, HBr, H<sub>2</sub>S) и кислородосодержащие (например, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). В растворах кислот индикаторы меняют свою окраску: лакмус становится красным.

Кислоты взаимодействуют с металлами, стоящими левее водорода в электрохимическом ряду напряжений (ряд активностей металлов), образуют соли и выделяют водород:

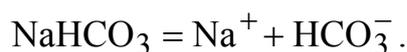


Водород не выделяется при взаимодействии металлов с азотной и концентрированной серной кислотами. Кислоты реагируют с основными оксидами и основаниями, образуя соль и воду.

Соли – электролиты, при диссоциации которых образуются катионы основных остатков и анионы кислотных остатков. Соли делятся на средние, кислые и основные. Средние соли, например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , можно рассматривать как продукты полного замещения катионов водорода в кислоте катионами металла или как продукты полного замещения гидроксогрупп основания кислотными остатками. Уравнения диссоциации средних солей можно записать так:



Кислые соли – продукты неполного замещения катионов водорода многоосновных кислот катионами металла. Их образуют только многоосновные кислоты. Кислыми солями являются, например,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{KHSO}_3$ . Диссоциацию кислой соли можно выразить уравнением



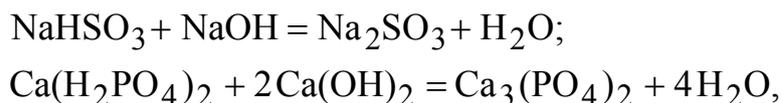
Анион  $\text{HCO}_3^-$  подвергается дальнейшей диссоциации в незначительной степени.

Основные соли по составу являются продуктами неполного замещения гидроксогрупп основания кислотными остатками. Основные соли, например  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeOHCl}$ , образуются только многокислотными основаниями. Диссоциация основной соли выражается уравнением



Катион  $\text{MgOH}^+$  подвергается незначительной дальнейшей диссоциации.

Кислые и основные соли превращаются в средние при действии щелочи на кислую соль:



а также при действии кислоты на основную соль



## 2.1. Порядок выполнения работы

### *Получение кислот*

*Опыт 2.1.* В пробирке с водой растворить  $P_2O_5$ . Раствор испытать индикатором (лакмус или метилоранж). Записать наблюдения и уравнение реакции. Сделать вывод.

*Опыт 2.2.* Положить в пробирку несколько кристаллов ацетата натрия и прибавить несколько капель  $H_2SO_4$ . Определить по запаху, какое вещество образовалось. Написать уравнение реакции.

### *Свойства кислот*

*Опыт 2.3.* В трех пробирках испытать действие индикаторов – лакмуса, метилового оранжевого, фенолфталеина – на раствор серной или соляной кислоты. Записать наблюдения.

*Опыт 2.4.* Поместить в две пробирки отдельно по микрошпателью оксида магния и оксида цинка. Добавить в каждую пробирку по 12–15 капель раствора соляной или серной кислоты. Осторожно нагреть пробирки. Составить уравнения реакций.

*Опыт 2.5.* Испытать действие соляной или серной кислоты на осадки гидроксидов меди (II) и марганца (II), предварительно получив их в двух пробирках реакцией обмена между растворами солей меди (II), марганца (II) и  $Na(OH)$ . Записать наблюдения и составить уравнения реакций.

*Опыт 2.6.* Поместить в пробирку кусочек мела (карбонат кальция). Добавлять по каплям раствор соляной или азотной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

### *Свойства средних солей*

*Опыт 2.7.* В одну пробирку с раствором сульфата меди (II) положить железную пластинку, а в другую пробирку с раствором соли свинца (II) – две гранулы цинка. Пробирки оставить на 20 мин. Что появится на поверхности металлов? Написать уравнения реакций и объяснить возможность их протекания, пользуясь рядом стандартных электродных потенциалов металлов.

*Опыт 2.8.* В трех пробирках испытать действие растворов: хлорида натрия на нитрат серебра (I), сульфата натрия на хлорид бария, хлорида кальция на карбонат натрия. Записать наблюдения и составить уравнения реакций.

### ***Получение и свойства кислых солей***

*Опыт 2.9.* Налить в пробирку раствор гидроксида кальция. Пропустить сквозь него диоксид углерода из аппарата Киппа, полностью погрузив конец отводной трубки в пробирку с раствором гидроксида кальция. Наблюдать вначале образование осадка средней соли, а затем его растворение вследствие образования кислой соли. Составить уравнение реакции образования средней соли и уравнение реакции взаимодействия средней соли с избытком угольной кислоты. Полученный раствор сохранить.

*Опыт 2.10.* К полученному в опыте 2.9 раствору гидрокарбоната кальция долить немного раствора гидроксида кальция. Записать наблюдения. Составить уравнение реакции превращения кислой соли в среднюю.

*Опыт 2.11.* В пробирку с несколькими каплями насыщенного раствора гидроксида кальция прибавлять по каплям разбавленный раствор фосфорной кислоты. Отметить цвет образовавшегося осадка средней соли. Добавить к осадку избыток фосфорной кислоты, перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой. Почему осадок растворяется при прибавлении избытка кислоты? Составить уравнения реакций образования средней соли и превращения ее в кислую соль (дигидрофосфат кальция).

### ***Получение и свойства основных солей***

*Опыт 2.12.* К раствору хлорида кобальта (II) добавлять по каплям раствор гидроксида натрия до образования синего осадка, составить уравнение реакции образования основной соли. Осадок сохранить.

*Опыт 2.13.* Осадок, полученный в опыте 2.12, разделить на две порции и поместить в пробирки. К одной порции добавлять раствор щелочи до изменения цвета осадка, к другой – раствор хлористо-водородной кислоты до его растворения. Отметить цвет полученного осадка и образовавшегося раствора.

Составить уравнения реакций превращения основной соли в основание и основной соли в среднюю.

## **2.2. Требования к отчету**

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде, объяснить наблюдаемые явления.

### 2.3. Контрольные вопросы и задания

1. Написать возможные реакции оксидов:

$\text{BaO}$ ;  $\text{SO}_3$ ;  $\text{CaO}$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  с  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{NaOH}$ .

2. Дать название следующим оксидам и классифицировать их:

$\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SO}_2$ .

3. Написать формулы оксидов, гидроксидами которых являются кислоты:

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

4. Какие вещества называются основаниями и как их классифицируют? Привести примеры.

5. Какие из веществ, формулы которых приведены, реагируют с раствором гидроксида натрия:

$\text{CaO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{HCl}$ .

6. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения:

$\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$ ;

$\text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$ .

7. Какие из указанных веществ будут взаимодействовать между собой:

$\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Составить уравнения реакций в ионно-молекулярной форме.

8. Составить уравнения реакций получения следующих солей всеми возможными способами: сульфат меди (II), нитрат натрия, карбонат кальция.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА

**Цели работы:** определить молярную массу эквивалента металла методом вытеснения водорода из раствора кислоты; установить, какой это металл. Схема прибора для определения молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода из раствора кислоты приведена на рис. 3.1, где обозначены: 1 – штатив для эвдиометра; 2 – эвдиометр; 3 – кристаллизатор; 4 – газоотводная трубка; 5 – штатив для пробирки; 6 – пробирка.

Основными структурными единицами вещества являются атомы, молекулы, ионы, эквиваленты.

Эквивалент – реальная частица (атом, молекула, ион) или условная частица (доля атома, молекулы, иона), равноценная одному иону водорода  $H^+$  в кислотно-основных реакциях или одному электрону  $e^-$  в окислительно-восстановительных реакциях. Обозначается Э (вещество).

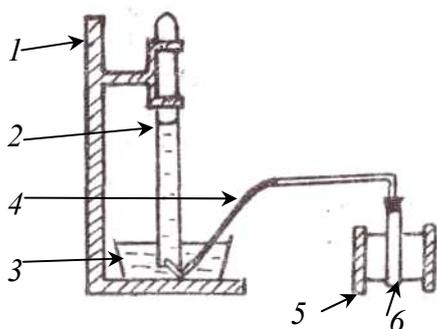


Рис. 3.1

Молярная масса эквивалента вещества – масса 1 моль ( $6 \cdot 10^{23}$ ) эквивалентов данного вещества. Обозначается  $M_{\text{ЭК}}$  (вещество). Выражается в граммах на моль [г/моль].

Для окислительно-восстановительной реакции, идущей в работе, закон эквивалентов можно записать как

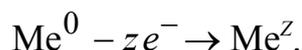
$$m_1/M_{\text{ЭК}1} = V_2/V_{\text{ЭК}2},$$

где  $m_1$  и  $M_{\text{ЭК}1}$  – масса и молярная масса вещества 1;  $V_2$  и  $V_{\text{ЭК}2}$  – объем и молярный объем эквивалентов газообразного вещества 2.

Молярная масса эквивалента металла-восстановителя имеет вид

$$M_{\text{ЭК}} = M_{\text{ат}} / z,$$

где  $M_{\text{ат}}$  – молярная масса атомов металла, г/моль;  $z$  – число электронов, отданных атомом металла в ходе окислительно-восстановительной реакции



### 3.1. Порядок выполнения работы

1. Заполните кристаллизатор водой (~ на 3/4 объема).
2. Подготовьте эвдиометр к работе; заполните его (с помощью стакана) водой полностью; зажмите открытый конец эвдиометра большим пальцем; переверните эвдиометр и погрузите его в кристаллизатор с водой; закрепите эвдиометр в лапке штатива так, чтобы открытый конец эвдиометра находился вблизи дна кристаллизатора.
3. Проверьте прибор на герметичность: закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой; опустите конец трубки в воду в кристаллизаторе; согрейте пробирку руками. Выделение пузырьков воздуха в воде укажет на герметичность прибора. Устраните причину негерметичности, если пузырьки воздуха не выделяются.

4. В вытяжном шкафу отмерьте 5 мл HCl (1:1) с помощью мерного цилиндра. Перелейте соляную кислоту в пробирку с помощью воронки.

5. Получите навеску опилок металла у преподавателя. Внешняя обертка с указанием массы навески. Навеска опилок в папиросной бумаге.

6. Держа пробирку с кислотой в наклонном положении, поместите навеску металла в папиросной бумаге на сухую стенку пробирки так, чтобы она не касалась кислоты.

7. Закройте пробирку плотной пробкой.

8. Конец газоотводной трубки под водой осторожно введите в эвдиометр.

9. Поверните пробирку в вертикальное положение так, чтобы навеска металла упала в кислоту.

10. Осторожно (не нарушая герметичности) встряхните пробирку.

11. Поставьте пробирку в штатив.

12. После окончания химической реакции (прекращение выделения пузырьков через ~10 мин) дайте системе охладиться до комнатной температуры (8...10 мин).

13. При помощи эвдиометра определите объем выделившегося водорода в миллилитрах [мл].

14. Запишите показания комнатного термометра:  $t$ , °C (точность 0.5 °C); барометра:  $p_{\text{атм}}$ , мм рт. ст., Па (точность 0.5 мм рт. ст.); (1 мм рт. ст. = 133.3 Па).

15. Значение парциального давления водяных паров  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  при температуре опыта найдите в прил. 1.

Результаты опыта и условия внесите в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Навеска металла, $m$ , кг (г)	Температура опыта, $T_1$ , К	Атмосферное давление опыта, $p_{\text{атм}}$ , Па	Парциальное давление водяного пара, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , Па	Объем выделившегося водорода, $V_1$ , $\text{м}^3$ (л)	Парциальное давление водорода, $p_1 = p_{\text{атм}} - p_{\text{H}_2\text{O}}$ , Па
-------------------------------------	------------------------------------	---	---	--	---

### 3.2. Обработка результатов

1. Приведите объем выделившегося водорода к нормальным условиям (н. у.):

$$p_0 V_0 / T_0 = p_1 V_1 / T_1; \quad V_0 = p_1 V_1 / T_1 \cdot T_0 / p_0,$$

где  $V_0$  – объем выделившегося водорода (н. у.);  $T_0 = 273$  К;  $p_0 = 101\,325$  Па (н. у.);  $p_1$  – парциальное давление водорода в условиях опыта;  $T_1$  – температура опыта.

2. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, используя закон эквивалентов:

$$M_{\text{эк}} = m V_{\text{эк}}(\text{H}_2) / V_0,$$

где  $M_{\text{эк}}$  – молярная масса эквивалента металла, г/моль;  $m$  – навеска металла;  $V_0$  – объем выделившегося водорода (н. у.);  $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 11.2$  л/моль (н. у.).

3. Определите молярную массу атомов металла

$$M_{\text{ат}} = z M_{\text{эк}}.$$

4. Вычислите абсолютную ( $M_{\text{эктеор}} - M_{\text{экпр}}$ ) [г/моль] и относительную  $|M_{\text{эктеор}} - M_{\text{экпр}}| / M_{\text{эктеор}} \cdot 100$  [%] погрешности определения, где  $M_{\text{эктеор}}$  – теоретическая молярная масса атомов металла.

5. Приведите уравнение окислительно-восстановительной реакции.

### 3.3. Требования к отчету

В отчете должны быть приведены схема установки, теоретические предпосылки, таблица экспериментальных данных, математическая обработка результатов опыта, уравнение химической реакции, выводы.

### 3.4. Контрольные вопросы и задания

1. Что называется эквивалентом вещества?
2. Что называется молярной массой эквивалента вещества? В каких единицах она выражается?
3. Приведите выражения эквивалента и молярной массы эквивалентов элемента, оксида, кислоты, основания, соли, окислителя и восстановителя.
4. Приведите формулировки и математические выражения газовых законов.

5. Приведите современную формулировку и математическое выражение закона эквивалентов.

#### 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цели работы:* изучение окислительно-восстановительных реакций и усвоение ионно-электронного метода уравнивания.

Окислительно-восстановительные процессы связаны с перераспределением электронов между атомами или ионами веществ, участвующих в реакции.

Принято считать процесс отдачи веществом электронов окислением, а процесс присоединения электронов – восстановлением. Если одно вещество теряет электроны, то другое вещество, участвующее в реакции, должно их присоединить, при этом общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем.

Процесс окисления-восстановления с участием кислородосодержащих ионов является сложным процессом, поскольку одновременно с переходом электронов от восстановителя к окислителю происходит разрыв ковалентных связей. Такие реакции протекают с участием молекул или ионов среды. Существует несколько методов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, наиболее совершенным среди которых является ионно-электронный метод. Сущность этого метода заключается в следующем:

1. Вначале составляют частные схемы процесса окисления и процесса восстановления, записывая вещества в той форме, в какой они существуют в растворе: сильные электролиты – в ионной форме, слабые электролиты, малорастворимые вещества и газы – в молекулярной.

2. С участием ионов среды ( $H^+$  – в кислой,  $OH^-$  – в щелочной) или молекул  $H_2O$  осуществляют материальный баланс, а затем электронный баланс.

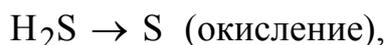
3. Составленные уравнения полуреакций суммируют, умножая на соответствующие коэффициенты, подобранные таким образом, чтобы число электронов, теряемых восстановителем, было равно числу электронов, приобретаемых окислителем. В результате получают ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

4. Переносят соответствующие коэффициенты из ионно-молекулярного уравнения в схему реакции, написанной в молекулярной форме, и уравнивают количество ионов, не принимавших участия в процессах окисления и восстановления.

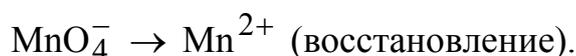
Рассмотрим реакцию, протекающую в кислой среде:



Прежде всего следует определить для восстановителя его окисленную форму:



а для окислителя – его восстановленную форму:



Соли  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$  хорошо растворимы в воде, что дает основание записать в вышеприведенной схеме ионы  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .

$\text{H}_2\text{S}$  – слабый электролит, поэтому его следует записать в молекулярной форме.

В каждой из этих схем необходимо осуществить сначала материальный баланс, а затем баланс по зарядам.

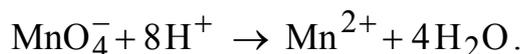
Чтобы составить материальный баланс процесса окисления, к правой части схемы нужно приписать два иона  $\text{H}^+$ :



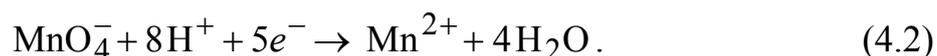
Для составления баланса по зарядам необходимо из левой части схемы вычесть два электрона, так как в правой части имеется два положительных заряда. В результате получаем уравнение процесса окисления (полуреакцию):



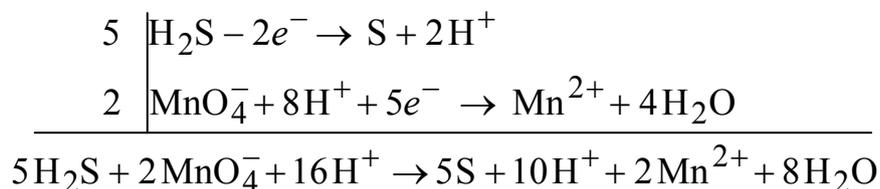
Теперь необходимо осуществить материальный баланс для процесса восстановления. Число атомов марганца слева и справа одинаково. Чтобы уравнивать число атомов кислорода, следует добавить четыре молекулы воды, что влечет за собой необходимость добавления слева восьми ионов  $\text{H}^+$ :



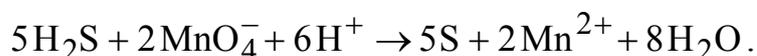
Теперь необходимо провести баланс по зарядам. В левой части сумма зарядов +7, а в правой +2. Для уравнивания зарядов необходимо к левой части прибавить 5 электронов, что позволит получить окончательное уравнение процесса восстановления (полуреакцию):



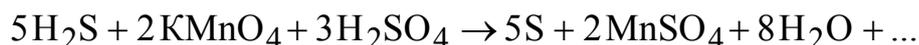
Полученные полуреакции (4.1) и (4.2) необходимо просуммировать, умножив первую на коэффициент 5, а вторую – на 2, чтобы уравнивать число электронов, принимавших участие в этих процессах:



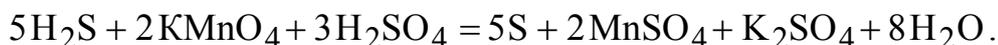
В левой части этого уравнения имеется  $16\text{H}^+$ , в правой –  $10\text{H}^+$ , поэтому окончательное ионное уравнение рассматриваемой реакции будет иметь вид



Коэффициенты из этого ионно-молекулярного уравнения следует перенести в молекулярную схему реакции:



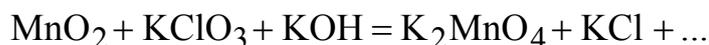
Остается обратить внимание на то, что к правой части схемы приписывается еще  $\text{K}_2\text{SO}_4$ :



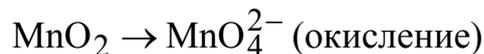
Правильность найденных коэффициентов можно проверить по числу атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:

$$8 + 12 = 8 + 4 + 8.$$

Рассмотрим реакцию окисления-восстановления, протекающую в щелочной среде:



Так же, как и для предыдущей реакции, найдем окисленную форму для восстановителя:

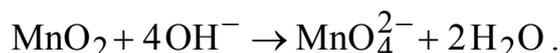


и восстановленную форму для окислителя:



Соли  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{KCl}$  хорошо растворимы в воде, что дает основание записать в схеме ионы  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Соединение  $\text{MnO}_2$  нерастворимо, поэтому его следует записать в молекулярной форме. Для каждого из этих двух процессов проведем материальный баланс с помощью ионов

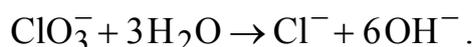
$\text{OH}^-$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , затем баланс по зарядам. Сначала рассмотрим процесс окисления. Число атомов марганца в левой и правой частях одинаково. Недостающее число атомов кислорода в левой части компенсируется добавлением четырех ионов  $\text{OH}^-$  (два гидроксид-иона на каждый недостающий атом кислорода), что требует добавления к правой части двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :



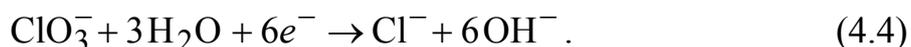
Для проведения баланса по зарядам определим суммарные заряды правой (-2) и левой (-4) частей схемы. Для уравнивания зарядов слева необходимо отнять два электрона:



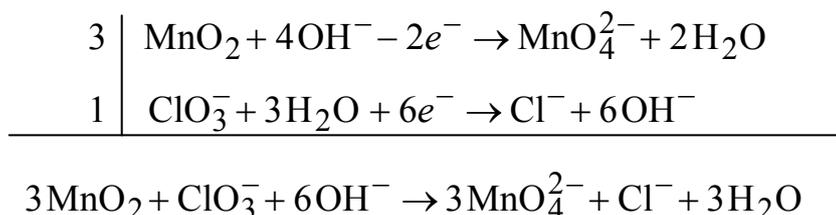
В такой же последовательности осуществим материальный баланс и баланс по зарядам для процесса восстановления. Материальный баланс достигается добавлением к левой части трех молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а к правой – шести ионов  $\text{OH}^-$ :



Определим суммарные заряды левой (-1) и правой (-7) частей полуреакций. Равенство суммарных зарядов будет достигнуто добавлением к левой части шести электронов:



Полученные полуреакции (4.3) и (4.4) суммируем с учетом соответствующих коэффициентов:



Перенеся коэффициенты из ионно-молекулярного уравнения в молекулярную схему реакции, получим:



Правильность найденных коэффициентов проверяется по числу атомов кислорода:

$$6 + 3 + 6 = 12 + 3.$$

#### 4.1. Порядок выполнения работы

Проделать опыты, наблюдая за происходящими изменениями. Написать уравнения реакций и расставить коэффициенты ионно-электронным методом.

*Опыт 4.1.* К 5 каплям раствора соли трехвалентного хрома по каплям добавить избыток щелочи до получения хромита (до растворения первоначально образующегося осадка). Затем добавить бромной воды (опыт проводить в вытяжном шкафу). Смесь нагреть. Наблюдать изменение цвета раствора из зеленого, характерного для иона  $\text{CrO}_2^-$ , в желтый, характерный для иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Какие свойства проявляет соль хрома в данной реакции?

*Опыт 4.2.* Насыпать в пробирку немного оксида свинца (IV)  $\text{PbO}_2$ , прибавить 10 капель концентрированной азотной кислоты и 2 капли раствора сульфата марганца (II). Осторожно нагреть смесь до кипения. После отстаивания наблюдать фиолетово-красную окраску раствора, характерную для иона  $\text{MnO}_4^-$ . Какое вещество проявляет в этой реакции свойства окислителя?

*Опыт 4.3.* В три пробирки налить по 5 капель раствора перманганата калия. В первую добавить 5 капель раствора кислоты, во вторую – 5 капель воды, а в третью – 5 капель концентрированного раствора едкого натра. Затем во все три пробирки добавить по несколько капель сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Наблюдать изменение окраски в пробирках и образование осадка во второй пробирке. Отметить влияние среды на реакции окисления-восстановления.

*Опыт 4.4.* Насыпать в пробирку немного диоксида  $\text{MnO}_2$  и прибавить несколько капель концентрированной соляной кислоты (опыт проводить в вытяжном шкафу). Слегка подогреть пробирку. Наблюдать выделение хлора. Проделать такую же реакцию с перманганатом калия. Какие свойства проявляют соединения марганца в этих случаях?

*Опыт 4.5.* К 5 каплям раствора соли двухвалентного марганца добавить по каплям раствор  $\text{NaOH}$  до образования осадка. Затем к этой смеси добавить несколько капель пероксида водорода. Осадок побуреет. Какие свойства проявил пероксид водорода?

*Опыт 4.6.* К 5 каплям раствора перманганата калия прибавить несколько капель разбавленной серной кислоты для подкисления. Затем прибавить

5 капель пероксида водорода. Наблюдать выделение кислорода и обесцвечивание раствора. Какие свойства проявляет пероксид водорода?

#### 4.2. Требования к отчету

Отчет должен содержать уравнения окислительно-восстановительных реакций, коэффициенты в которых подобраны ионно-электронным методом. Для каждой реакции необходимо определить окислитель и восстановитель и составить частные уравнения процесса окисления и процесса восстановления.

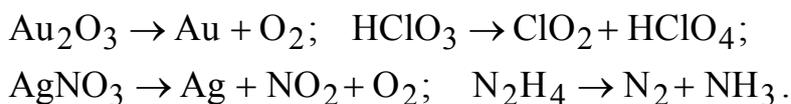
#### 4.3. Контрольные вопросы и задания

1. Указать, в каких из приведенных процессов происходит окисление азота и в каких – восстановление:  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}_2$ ;  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$ ;  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$ .

2. Определить степень окисления серы в соединениях:

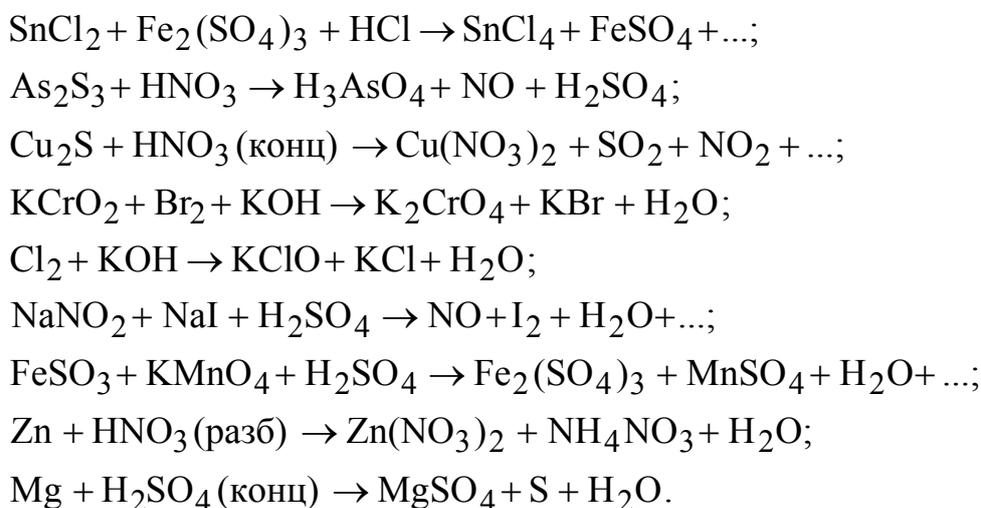


3. Среди приведенных превращений указать реакции диспропорционирования:

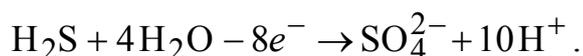


4. На основе электронного строения атомов указать, могут ли быть окислителями: атомы натрия, катионы натрия, иод в степени окисленности 0, ионы фтора, катионы водорода.

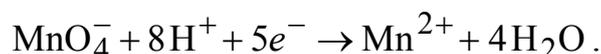
5. Закончить и уравнять окислительно-восстановительные реакции ионно-электронным методом:



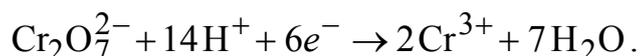
6. Вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента сероводорода, если он окисляется до серной кислоты:



7. Вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента  $\text{KMnO}_4$ , если восстановление протекает по уравнению



8. Вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , если восстановление протекает по уравнению



## 5. ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ НА МЕТАЛЛЫ

**Цель работы:** изучение действия кислот и щелочей на активные и неактивные металлы.

Химические свойства металлов определяются строением их атомов и типом кристаллической решетки. Металлы сравнительно легко отдают валентные электроны и переходят в положительно заряженные ионы, поэтому они являются восстановителями. В этом и состоит их главное и наиболее общее химическое свойство.

Количественная характеристика химической активности каждого металла может быть выражена величиной его стандартного электродного потенциала  $\varphi^0$  (см. электрохимический ряд напряжений). Чем меньше алгебраическая величина  $\varphi^0$ , тем выше восстановительная способность этого металла (тем легче он отдает электроны) и тем ниже окислительная способность его ионов (труднее происходит присоединение электронов к иону металла).

Важное химическое свойство металлов – их отношение к водным растворам кислот и оснований. Характер взаимодействия металла с кислотой зависит от активности металла, от свойств и концентрации кислоты, от температуры, при которой протекает реакция.

При действии бескислородной кислоты на металл роль окислителя играют ионы  $\text{H}^+$ . Например,  $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ ;



Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, не могут быть окислены ионами  $H^+$ . Такие металлы часто называют неактивными. Если металл взаимодействует с кислородосодержащей кислотой, то в роли окислителя выступают либо ионы  $H^+$ , либо анионы кислотного остатка. Например, при действии  $HNO_3$  на металлы окислителем является ион  $NO_3^-$ .

В табл. 5.1 указаны продукты восстановления ионов-окислителей некоторых неорганических кислот в зависимости от химической активности металла и от концентрации кислоты.

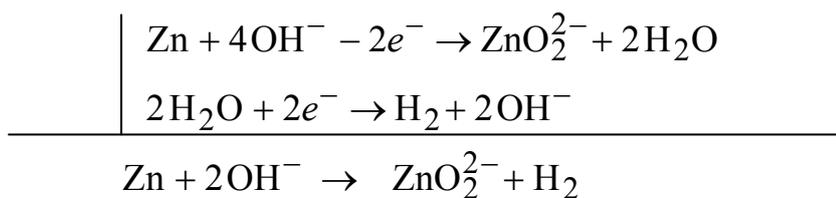
Таблица 5.1

Кислота	Концентрация	Ион-окислитель	Продукты восстановления металлом	
			активным	неактивным
HCl	Разбавленная	$H^+$	$H_2$	—
	Концентрированная	$H^+$	$H_2$	—
$H_2SO_4$	Разбавленная	$H^+$	$H_2$	—
	Концентрированная	$SO_4^{2-}$	$SO_2, S, H_2S$	$SO_2$
$HNO_3$	Разбавленная	$NO_3^-$	$N_2O, NO, N_2, NH_4^+$	NO
	Концентрированная	$NO_3^-$	$NO_2$	$NO_2$

Некоторые металлы (Fe, Cr, Ni, Co и др.), энергично взаимодействующие с разбавленными кислотами, с концентрированными не реагируют при обычных температурах. Это явление называется пассивацией металла. Пассивация металлов вызывается образованием на его поверхности плотной и прочной пленки нерастворимого соединения (часто оксидной пленки), которая препятствует взаимодействию металла с кислотой.

Если металл образует амфотерный гидроксид и если он активен (расположен в ряду активности до водорода), то он может взаимодействовать с растворами щелочей. В результате такой реакции образуется соль соответствующей слабой кислоты и выделяется водород.

Образование водорода – результат взаимодействия атомов металла с молекулами воды. Например, взаимодействие цинка с молекулами воды может быть представлено схемой



или в молекулярном виде  $\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2$ .

## 5.1. Порядок выполнения работы

### *Действие соляной кислоты на металлы*

*Опыт 5.1.* Поместить в две пробирки порознь по кусочку Zn (или Mg) и Cu, в каждую добавить по 2...3 мл разбавленной HCl. Наблюдать в одной из пробирок выделение пузырьков газа. Объяснить, почему это явление не наблюдается в другой пробирке.

*Опыт 5.2.* Провести опыт с этими же металлами (опыт 5.1), но с концентрированной HCl. Опыт проводить в вытяжном шкафу. Концентрированная HCl взаимодействует с металлами подобно разбавленной. В каком случае взаимодействие идет более интенсивно?

### *Действие серной кислоты на металлы*

*Опыт 5.3.* Положить в две пробирки порознь по кусочку Zn (или Mg) и Cu, в каждую добавить по 2...3 мл разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Если реакция не происходит, слегка подогреть. Наблюдать в одной из пробирок выделение пузырьков газа. Объяснить, почему это явление не наблюдается в другой пробирке.

*Опыт 5.4.* Поместить в две сухие пробирки порознь по кусочку Zn (или Mg) и Cu, в каждую добавить по 2...3 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Опыт проводить в вытяжном шкафу. Осторожно нагреть. Выделившийся газ понюхать, направляя его к себе движением руки. Затем продолжить нагревание. В пробирке Zn (или Mg) наблюдать помутнение вследствие образования мелкодисперсной серы и появление характерного запаха H<sub>2</sub>S. Объяснить разницу в действии концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на Zn (или Mg) и Cu.

### *Действие азотной кислоты на металлы*

*Опыт 5.5.* В одну пробирку положить кусочек Zn (или Mg), в другую – Cu, добавить в обе пробирки по 1...2 мл разбавленной HNO<sub>3</sub>. Опыт прово-

дить в вытяжном шкафу. Если заметной реакции нет, слегка подогреть. Наблюдать выделение газа.

*Опыт 5.6.* В пробирку с кусочком Zn (или Mg) и в другую – с медью добавить по 1...2 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Опыт проводить в вытяжном шкафу. Наблюдать выделение газа.

*Опыт 5.7.* В пробирку налить 1...2 мл разбавленной  $\text{HCl}$  и погрузить в нее кусочек алюминия. Убедившись, что при этом выделяется водород из кислоты (пузырьки газа), вынуть пинцетом кусочек алюминия, промыть его водой и, протерев фильтровальной бумагой, опустить на короткое время (1...2 мин) в пробирку с 1...2 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Опыт проводить в вытяжном шкафу. Осторожно слить  $\text{HNO}_3$ , промыть алюминий водой и снова погрузить его в  $\text{HCl}$ . Водород не выделяется. Объяснить наблюдаемое явление.

### ***Действие раствора щелочи на металлы***

*Опыт 5.8.* В пробирку с кусочком Zn (или Al) и в другую – с медью добавить по 1...2 мл концентрированного раствора  $\text{NaOH}$ . Если заметной реакции нет, подогреть. В какой из пробирок наблюдается растворение металла и выделение водорода? Написать уравнение реакции.

## **5.2. Требования к отчету**

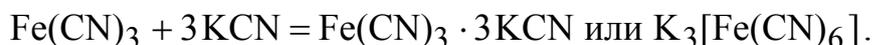
Отчет должен содержать уравнения химических реакций, коэффициенты в которых подобраны ионно-электронным методом, и краткие объяснения наблюдаемых явлений.

## **6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

***Цели работы:*** ознакомление со свойствами комплексных соединений, способами их получения и устойчивостью в растворах, получение навыков составления реакций с участием комплексных соединений.

*Строение комплексных соединений* и их поведение в растворах объясняет *координационная теория*, созданная в конце XIX века швейцарским химиком Альфредом Вернером. Соединения такого типа, как  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и др., в которых элемент проявляет свою обычную валентность, называются валентно-насыщенными соединениями или *соединениями первого порядка*. При взаимодействии соединений первого порядка друг с другом

получаются *соединения высшего порядка* (гидраты, аммиакаты, продукты присоединения кислот, органических молекул, двойные соли и мн. др.):



Согласно теории Вернера, любой элемент после насыщения его обычных валентностей способен проявлять ещё и дополнительную валентность – *координационную*. Именно за счёт этой валентности и происходит образование соединений высшего порядка – *комплексных соединений*.

В каждом комплексном соединении различают *внутреннюю* и *внешнюю сферы*. Более тесно связанные частицы внутренней сферы называют *комплексным ионом* или *комплексом* (закljučают в квадратные скобки).

Центральный ион или атом внутренней сферы комплекса, вокруг которого группируются ионы или молекулы, называется *комплексобразователем* или *ядром комплекса*, а координируемые им во внутренней сфере ионы или молекулы – *лигандами* или *аддендами*. Роль комплексобразователей чаще всего выполняют катионы переходных металлов или нейтральные атомы, имеющие вакантные орбитали. Примерами лигандов могут служить анионы:  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; нейтральные молекулы:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{Hal}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (этилендиамин),  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (аминоуксусная кислота). *Координационное число* (к. ч.), или *координационная валентность*, – общее количество монодентатных лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплекса. Известны координационные числа 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12. Чаще других встречаются 4, 6 и 2. Эти числа соответствуют наиболее симметричной геометрической конфигурации комплекса – октаэдрической (6), тетраэдрической (4) и линейной (2). Координационная валентность зависит от природы комплексобразователя и лигандов.

*Метод валентных связей* (МВС) является весьма наглядным способом описания комплексных соединений. В его основе лежат следующие положения:

1. *Связь* между комплексобразователем и лигандами – донорно-акцепторная  $\sigma$ -типа. Лиганды предоставляют электронные пары, а комплексобразователь – свободные орбитали.

2. Орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации, которая определяет геометрию комплекса. Тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой лигандов.

3. Дополнительное упрочение комплекса обусловлено тем, что наряду с  $\sigma$ -связями могут возникать и  $\pi$ -связи. Это происходит, если занятая электронами орбиталь центрального атома перекрывается с вакантной орбиталью лиганда.

4. *Магнитные свойства* комплекса объясняются исходя из заселённости орбиталей. При наличии неспаренных электронов комплекс парамагнитен. Спаренность электронов обуславливает диамагнетизм комплексного соединения.

Рассмотрим, как МВС описывает электронную структуру и свойства некоторых комплексов, образованных  $3d$ -элементами: кобальтом, никелем и медью. В табл. 6.1 собственные электроны комплексообразователей изображены сплошными стрелками, а электронные пары лигандов, ответственные за донорно-акцепторные  $\sigma$ -связи, представлены для наглядности перечеркнутыми по диагонали ячейками.

Таблица 6.1

Комплекс	Заселённость орбиталей комплексообразователя	Тип гибридизации ядра комплекса	Структура комплекса
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	<p style="text-align: center;"><math>3d</math>    <math>4s</math>    <math>4p</math>    <math>4d</math></p> <p style="text-align: center;"><math>\text{Co}^{3+}</math></p>	$sp^3d^2$	Октаэдрическая
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	<p style="text-align: center;"><math>\text{Ni}^{2+}</math></p>	$sp^3$	Тетраэдрическая
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	<p style="text-align: center;"><math>\text{Cu}^+</math></p>	$sp$	Линейная

Номенклатура комплексных соединений требует соблюдения следующих правил:

1. *Порядок перечисления ионов.* Первым называют анион, затем – катион.

2. *Окончания координационных групп.* Нейтральные группы называются так же, как и молекулы. Исключениями являются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (акво),  $\text{NH}_3$  (аммин),  $\text{CO}$  (карбонил),  $\text{NO}$  (нитрозил). К отрицательно заряженным ионам прибавляют окончание «о».

3. *Название комплексного катиона* записывается одним словом, начинающимся с названия отрицательного лиганда, затем приводятся нейтральные молекулы и центральный атом с указанием римской цифрой его валентности для металлов переменной валентности. Число лигандов обозначают греческими приставками (ди-, три-, тетра- и т. д.).

4. *Комплексный анион* записывают аналогично названию катиона, но с добавлением суффикса «ат» к названию комплексообразователя. Нейтральный комплекс называется подобно катиону.

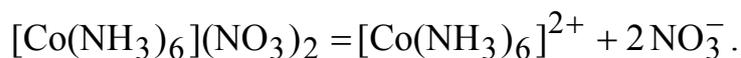
Примеры:

$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$  – дигидроксотетрахлороплатинат (IV) аммония;

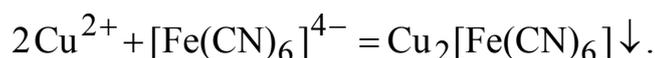
$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  – сульфат бромопентамминкобальта (III);

$[\text{CrF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  – трифторотриаквохром.

Для комплексных соединений характерны первичная и вторичная диссоциации. Первичная диссоциация комплексных соединений на комплексный ион и противоположно заряженные ионы внешней сферы протекает полностью, как у сильных электролитов:



Поэтому соединения, содержащие комплексные ионы, могут вступать в реакции обмена с электролитами с образованием малорастворимых веществ:



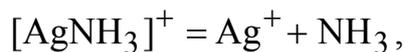
В отличие от простых ионов, комплексные ионы сами способны к диссоциации, которая называется вторичной диссоциацией. Она характеризует диссоциацию самого комплексного иона и протекает ступенчато, как у слабых электролитов, подчиняясь закону действия масс. Количественно каждая ступень характеризуется константой диссоциации ( $K_d$ ).

- I ступень:



$$K_{\text{д}}^{(\text{I})} = \frac{[[\text{AgNH}_3]^+][\text{NH}_3]}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]},$$

- II ступень:

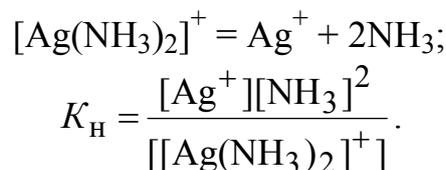


$$K_{\text{д}}^{(\text{II})} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]}{[[\text{AgNH}_3]^+]}$$

В целом устойчивость комплексного иона в растворе характеризуется *константой нестойкости* ( $K_{\text{н}}$ ), которая равна произведению констант диссоциации отдельных ступеней:

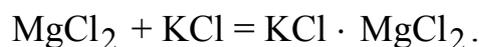
$$K_{\text{н}} = K_{\text{д}}^{(\text{I})} \cdot K_{\text{д}}^{(\text{II})}.$$

Общая константа нестойкости  $K_{\text{н}}$  является константой равновесия полной диссоциации комплекса:



Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион.

Комплексные соединения, в частности соли, очень сходны с *двойными солями*. Подобно комплексным, двойные соли также образуются путем соединения простых солей:



Отличаются комплексные соли от двойных прежде всего константой нестойкости: у типичных двойных солей константа нестойкости очень велика, у типичных комплексных солей она, наоборот, очень мала. Резкой границы между двойными и комплексными солями не существует.

Двойные соли диссоциируют на те ионы, которые находились в растворах простых солей, послуживших для их образования, например:



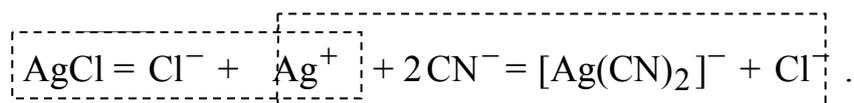
Двойные соли можно рассматривать как комплексные соли с малоустойчивой, легко диссоциирующей на ионы внутренней координационной сферой.

Образование и разрушение комплекса объясняется смещением равновесия его диссоциации и объясняется принципом Ле Шателье. Равновесие диссоциации иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$  смещается в сторону образования комплекса (влево) при увеличении концентрации  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NH}_3$ . При этом образуются соединения, в которых центральный атом или лиганд связан более прочно, чем в исходном комплексе. Многие комплексные соединения хорошо растворимы в воде, поэтому комплексообразование используется для перевода в раствор труднорастворимых соединений.

Хлорид серебра растворяется в избытке цианида калия:

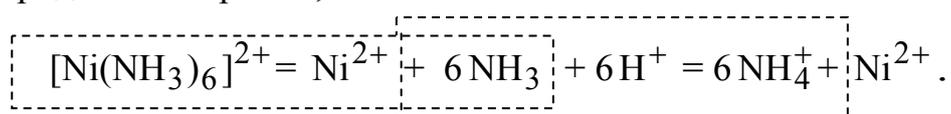


Это связано с тем, что ион серебра в ионе  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  связан более прочно, чем в  $\text{AgCl}$ :



При избытке  $(\text{CN})^-$  равновесие обратимого процесса смещается вправо.

При добавлении азотной кислоты к  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  происходит разрушение комплекса, о чём свидетельствует изменение окраски раствора. Это связано с образованием катиона аммония, в котором аммиак связан с катионом водорода более прочно, чем с катионом никеля:

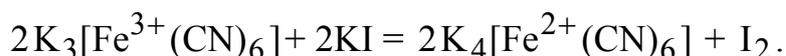


При избытке  $\text{H}^+$  равновесие обратимого процесса смещается вправо.

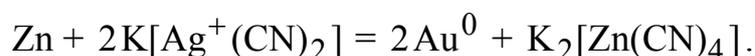
Комплексные соединения могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. При этом изменяется степень окисления центрального атома.

Возможны реакции двух типов:

1. Изменение степени окисления без разрушения комплекса:



2. Изменение степени окисления с разрушением комплекса в результате восстановления центрального иона до металла:



## 6.1. Порядок выполнения работы

### *Различие между двойной и комплексной солью*

*Опыт 6.1.* Налейте в пробирку 3–5 капель раствора  $\text{FeCl}_3$  и добавляйте по каплям раствор роданида калия ( $\text{KCNS}$ ). Наблюдайте появление кроваво-красного окрашивания вследствие образования роданида железа (III) ( $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ). Данная реакция позволяет обнаружить в растворе ионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

*Опыт 6.2.* В одну пробирку налейте 3–5 капель гексацианоферрата (III) калия ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), в другую – 3–5 капель раствора железоаммонийных квасцов ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). В обе пробирки по каплям добавляйте раствор  $\text{KCNS}$ . Наблюдайте изменение цвета растворов в пробирках. На основании этого сделайте заключение, какая из взятых солей является двойной, а какая – комплексной.

### *Образование и разрушение комплексных ионов*

*Опыт 6.3.* Получение аммиачного комплекса меди:

а) налейте в пробирку 3–5 капель раствора сульфата меди (II) и долейте по каплям 25 %-й раствор аммиака. Наблюдайте первоначальное образование осадка гидроксосульфата меди и последующее его растворение в избытке аммиака с образованием окрашенного раствора комплексной соли;

б) к полученному раствору добавьте небольшое количество раствора соляной кислоты. Наблюдайте изменение окраски раствора.

(Координационное число  $\text{Cu}^{2+}$  равно 4.)

*Опыт 6.4.* Получение аммиачного комплекса серебра:

а) налейте в пробирку 3–5 капель раствора нитрата серебра и столько же раствора хлорида натрия. Полученный осадок растворите, получив раствор комплексной соли серебра. Для этого добавьте несколько капель концентрированного раствора аммиака;

б) полученный раствор комплексной соли серебра разлейте в две пробирки. В одну пробирку добавьте раствор хлорида натрия, в другую – раствор йодида калия. Наблюдайте отсутствие осадка в первой пробирке и его наличие во второй.

(Координационное число  $\text{Ag}^+$  равно 2,  $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1.6 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{PP}(\text{AgI}) = 1 \cdot 10^{-16}$ ,  $K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9.3 \cdot 10^{-8}$ .)

*Опыт 6.5.* Получение гидроксокомплекса цинка:

а) налейте в пробирку 2–3 капли раствора сульфата цинка и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до появления осадка. К раствору с осадком добавьте избыток щелочи до полного растворения осадка в результате образования раствора комплексной соли;

б) к полученному раствору добавьте 3–4 капли раствора серной кислоты. Наблюдайте появление осадка в виде помутнения раствора.

(Координационное число  $Zn^{2+}$  равно 4.)

*Опыт 6.6.* Получение роданидного комплекса железа:

В первую пробирку налейте 3–5 капель раствора хлорида железа (III), а во вторую – столько же раствора гексацианоферрата (III) калия. В каждую пробирку добавьте несколько капель раствора роданида калия. Наблюдайте изменение цвета раствора только в первой пробирке. На основании опыта сделайте вывод о том, какой из двух комплексов железа (III) более устойчив – цианидный или роданидный?

*Опыт 6.7.* Получение аммиачного комплекса никеля:

а) в первую пробирку налейте 3–5 капель раствора сульфата никеля и добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте осадок сульфата никеля и последующее его растворение вследствие образования раствора комплексной соли;

б) к полученному раствору добавьте равный объем насыщенного раствора бромида калия и наблюдайте образование осадка бромида гексаамминникеля (II). Затем к осадку добавьте раствор соляной кислоты. Отметьте растворение осадка и изменение цвета раствора. На основании результатов опыта сделайте вывод о том, какой из ионов  $[NH_4^+]$  или  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  более устойчив в данных условиях.

### ***Окислительно-восстановительные реакции с участием комплексных соединений***

*Опыт 6.8.* Налейте в пробирку 2–3 капли раствора перманганата калия, добавьте равный объем раствора серной кислоты, а затем по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия. Наблюдайте изменение окраски раствора.

*Опыт 6.9.* Получите  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  (см. опыт 6.4, а). В раствор опустите кусочек металлического цинка. Что наблюдается?

*Опыт 6.10.* Получите  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  (см. опыт 6.3, а). В раствор опустите кусочек металлического цинка. Что наблюдается на поверхности цинка?

*Опыт 6.11.* Налейте в пробирку 2–3 капли раствора хлорида кобальта (II), 2–3 капли раствора хлорида аммония и 4–6 капель раствора аммиака. Отметьте цвет образовавшегося аммиачного комплекса кобальта (II). К полученному раствору добавьте 4–6 капель раствора пероксида водорода. Содержимое пробирки нагрейте. Как изменяется цвет раствора вследствие окисления  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^{3+}$ ?

(Координационное число  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  равно 6.)

### ***Влияние концентрации раствора на комплексообразование***

*Опыт 6.12.* Налейте в пробирку 10–12 капель раствора  $\text{CoCl}_2$ , добавляйте по каплям насыщенный раствор  $\text{KCNS}$ . Наблюдайте изменение цвета раствора.

К полученному раствору по каплям добавляйте дистиллированную воду и наблюдайте за изменением цвета.

(Координационное число  $\text{Co}^{2+}$  равно 4.)

## **6.2. Требования к отчету**

1. Краткое описание наблюдаемых явлений.
2. Уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной формах с названием комплексных соединений согласно IUPAC.
3. Объяснения направления реакций образования и разрушения комплексов, исходя из величин констант нестойкости ( $K_{\text{H}}$ ) и произведения растворимости (ПР).
4. Уравнения окислительно-восстановительных реакций должны быть составлены ионно-электронным методом с указанием окислителя и восстановителя.

## **6.3. Контрольные вопросы и задания**

1. Дать определение понятию «комплексные соединения».
2. Что такое координационное число, центральный ион, внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения?

3. Написать уравнение реакции  $Zn(OH)_2$  с аммиаком. Координационное число равно 4.

4. Написать уравнение диссоциации на ионы соли  $K_2[PtCl_4]$  и суммарное уравнение вторичной диссоциации иона  $[PtCl_4]^{2-}$ .

5. К 0.1 М раствору  $K_2[Cu(CN)_4]$ , содержащему кроме того 0.1 моль/л KCN, прибавлен раствор сульфида натрия. Рассчитать концентрацию сульфид-ионов, при которой сульфид кадмия может выпасть в осадок. Произведение растворимости сульфида кадмия равно  $3.6 \cdot 10^{-29}$ .

6. Назвать все указанные комплексные соединения по международной номенклатуре.

## 7. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Цель работы:** изучение влияния концентрации реагирующих веществ и температуры на скорость гомогенной химической реакции.

Согласно закону действия масс при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая из концентраций участвует в степени, равной стехиометрическому коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции. Например, скорость  $v$  реакции ( $mA + nB$ ) записывается следующим образом:

$$v = k[A]^m[B]^n, \quad (7.1)$$

где  $k$  – константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ и температуры;  $[A]$ ,  $[B]$  – концентрации реагирующих веществ, моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $m$ ,  $n$  – стехиометрические коэффициенты.

Скорость большинства гомогенных реакций согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на 10 °С увеличивается в 2–4 раза:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (7.2)$$

где  $v_{t_1}$ ,  $v_{t_2}$  – скорости при температурах  $t_1$ ,  $t_2$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значения 2–4 для большинства реакций.

Условием протекания реакции является столкновение молекул, однако результативными оказываются те столкновения, в которых принимают участие так называемые активные молекулы. При повышении температуры энергия вещества возрастает и перераспределяется между молекулами таким образом, что значительно увеличивается число активных молекул, т. е. таких молекул, которые в момент столкновения обладают некоторым избытком энергии над средней энергией частиц. Избыточная энергия носит название энергии активации. Энергией активации реакции называется минимальная энергия (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы столкновение между ними привело к реакции.

Интегрирование в интервале  $(T_1 - T_2)$  уравнения Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E}{RT^2}$$

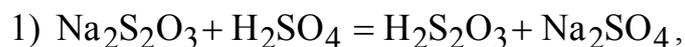
при допущении, что в малом температурном интервале  $E$  не зависит от температуры, позволяет вычислить энергию активации:

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_2 / k_1)}{T_2 - T_1}, \quad (7.3)$$

где  $E$  – энергия активации, кДж/моль;  $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная;  $T_1, T_2$  – абсолютная температура, К.

Для приближенных расчетов отношение  $k_2 / k_1$  может быть заменено отношением  $v_{t_2} / v_{t_1}$ .

Для исследования зависимости скорости реакции от концентрации и температуры используется реакция взаимодействия серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Эта реакция протекает в две стадии:



Экспериментально доказано, что первая стадия протекает с большой скоростью. Скорость всей реакции в целом определяется скоростью второй (медленной) стадии в соответствии с (7.1):

$$v = k[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3].$$

Поскольку концентрация  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в растворе прямо пропорциональна концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , скорость реакции можно рассматривать как

$$v = k[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3].$$

## 7.1. Порядок выполнения работы

*Опыт 7.1.* Зависимость скорости реакции от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В шесть больших пробирок согласно заданию, приведенному в табл. 7.1, налить 2 %-й раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и воду. Затем в шесть маленьких пробирок налить по 5 мл 2 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В первую большую пробирку с раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  долить 5 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (из маленькой пробирки) и замерить секундомером время протекания реакции: через несколько секунд  $\tau_1$  после сливания растворов наблюдается появление серы (помутнение раствора). С последующими пробирками проделать аналогичные опыты, замерить время протекания реакции.

Результаты шести измерений ( $\tau_1 - \tau_6$ ) записать в табл. 7.1.

*Опыт 7.2.* Зависимость скорости реакции от температуры. Налить в одну пробирку 10 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в другую 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Обе пробирки закрепить зажимами с деревянными рукоятками и опустить в водяной термостат ТС-24А. После выдержки пробирок в термостате при температуре  $t_1$  в течение 5...7 мин слить вместе содержимое обеих пробирок, отметив время  $\tau_1$  от момента сливания до помутнения раствора.

Проделать аналогичные опыты при температурах  $t_2$  и  $t_3$ . Температура задается преподавателем.

Результаты наблюдений  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  при температурах  $t_1, t_2, t_3$  записать в табл. 7.2.

Во время работы с термостатом запрещается:

- работать без заземления термостата;
- вскрывать коробку с электрическими переключателями;
- опускать руки в термостат при включенной мешалке.

## 7.2. Обработка результатов

1. Результаты экспериментов внести в табл. 7.1 и 7.2.

Скорость реакции подсчитывается в относительных единицах, при этом за единицу принимается скорость для наименьшей концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

В опытах по изучению влияния температуры на скорость химической реакции скорость также подсчитывается в относительных единицах, при этом за единицу принимается скорость для начальной температуры.

Таблица 7.1

Номер опыта	Объем, мл		Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $\left(\frac{a}{a+b+c}\right)$	$\tau$ , с	Относительная скорость реакции ( $v$ )
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (а) (в)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (с)			
1	5 + 15			$\tau_1$	1
2	8 + 12			$\tau_2$	$\tau_1/\tau_2$
3	10 + 10			$\tau_3$	$\tau_1/\tau_3$
4	13 + 7			$\tau_4$	$\tau_1/\tau_4$
5	16 + 4			$\tau_5$	$\tau_1/\tau_5$
6	20 + 0			$\tau_6$	$\tau_1/\tau_6$

Таблица 7.2

Номер опыта	Объем, мл		$t$ , °C	$\tau$ , с	Относительная скорость реакции ( $v$ )
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$			
1	10	10	$t_1$	$\tau_1$	1
2	10	10	$t_2$	$\tau_2$	$\tau_1/\tau_2$
3	10	10	$t_3$	$\tau_3$	$\tau_1/\tau_3$

Результаты эксперимента сопоставить с результатами расчета по формуле (7.2).

2. Построить графические зависимости по данным табл. 7.1 и 7.2: значения скорости реакции – по оси ординат, значения концентрации или температуры – по оси абсцисс.

3. Рассчитать энергию активации по уравнению (7.3) на основании измерения скорости реакции при трех температурах и температурный коэффициент скорости реакции по уравнению (7.2).

### 7.3. Требования к отчету

Отчет должен содержать краткое изложение существа работы. Экспериментальные результаты следует представить в таблицах, графики необходимо выполнить на миллиметровой бумаге. Сделать выводы.

## 7.4. Контрольные вопросы и задания

1. Что называется скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит?
2. Сформулируйте закон действующих масс. Запишите математическое выражение этого закона для реакций:
  - а)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ ;
  - б)  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NOBr}(\text{г})$ ;
  - в)  $\text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{к})$ .
3. От каких факторов зависит константа скорости химической реакции? Физический смысл константы скорости химической реакции.
4. Привести уравнение эмпирического правила Вант-Гоффа. Объяснить физический смысл температурного коэффициента скорости реакции.
5. Как и почему изменяется скорость химической реакции при изменении температуры?
6. Что называется энергией активации и в чем проявляется действие катализатора?
7. Привести уравнение Аррениуса и определить энергию активации ( $E$ ) при изменении скорости реакции при  $T_1$  и  $T_2$ , считая в этом интервале температур  $E = \text{const}$ .

## 8. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

**Цели работы:** приготовление раствора соляной кислоты, нахождение его точной концентрации, определение общего содержания щелочи в растворе, выданном преподавателем, и на основании известной концентрации выданного раствора расчет его объема.

Концентрация раствора является его основной количественной характеристикой. Способы выражения концентрации могут быть различными:

- $\omega$ ,  $C\%$  – массовая доля растворенного вещества (в долях или процентах);
- $C_{\text{н}}$  – молярная концентрация эквивалента нормальность (н.) выражается числом молей эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ );

- $C_M$  – молярная концентрация ( $M$  – молярность) выражается числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора ( $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ );
- $T$  – титр раствора выражается числом граммов растворенного вещества, содержащихся в 1 мл раствора ( $\text{г} \cdot \text{мл}^{-1}$ ).

Раствор, концентрация которого точно известна, независимо от способа выражения концентрации, называется титрованным.

Для точного определения значения концентраций раствора проводят операцию титрования. К определенному объему исследуемого раствора кислоты приливают понемногу из бюретки титрованный раствор щелочи или соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – до тех пор, пока не будет установлено, что затраченное количество приливаемого реактива эквивалентно количеству определяемого вещества: пройдет реакция нейтрализации между кислотой и щелочью (или содой). При титровании необходимо как можно точнее устанавливать момент наступления эквивалентности – фиксировать точку эквивалентности. Для этого к исследуемому раствору добавляют несколько капель индикатора – вещества, резко изменявшего свою окраску при изменении характера среды. В реакциях нейтрализации индикаторами могут служить растворы лакмуса, фенолфталеина и метилоранжа, изменяющие свою окраску при переходе от кислой среды к щелочной.

### 8.1. Порядок выполнения работы

*Опыт 8.1.* Приготовление 0.1 н. раствора соляной кислоты. Необходимо приготовить 250 мл 0.1 н. раствора  $\text{HCl}$  из концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$ ), содержащей ~38 %  $\text{HCl}$ .

Необходимый объем концентрированной кислоты для приготовления разбавленного раствора рассчитывается следующим образом. Масса  $\text{HCl}$ , содержащаяся в указанном объеме разбавленного раствора, находится из соотношений: 1 л 1 н. раствора соляной кислоты содержит молярную массу  $\text{HCl}$ , т. е. 36.46 г  $\text{HCl}$ , 0.1 л 1 н. раствора – 3.646 г  $\text{HCl}$ , а 0.25 л того же раствора – 0.9115 г  $\text{HCl}$ . Для нахождения массы концентрированного раствора, в котором содержится данная масса  $\text{HCl}$ , составляется пропорция:

38 г  $\text{HCl}$  содержится в 100 г раствора;

0.9 г  $\text{HCl}$  содержится в  $m$  г раствора,

откуда  $m = 2.37$  г. Тогда нужный объем концентрированной кислоты  $V = m/\rho = 2.37 : 1.19 = 2.0$  мл.

Отмерив приблизительно 2 мл концентрированной соляной кислоты малым мерным цилиндром, разбавьте кислоту в колбе дистиллированной водой до 250 мл с помощью большого мерного цилиндра. Полученный раствор тщательно перемешайте.

*Опыт 8.2.* Определение концентрации приготовленного раствора HCl по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  производится из 3–5 определений (титрование параллельных проб).

В бюретку залить раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  известной концентрации  $C_{\text{н.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ . Отобрать с помощью бюретки в конические колбочки по 10 мл приготовленного раствора HCl, добавить в каждую колбочку 1–2 капли индикатора метилоранжа. Пробу медленно оттитровать раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при непрерывном перемешивании (бусинку в бюретке отводить левой рукой, жидкость в колбочке перемешивать вращательным движением правой руки) до перехода окраски из розового в оранжево-желтый. По окончании титрования отсчитать объем израсходованного раствора. Подобным образом оттитровать все взятые пробы.

*Опыт 8.3.* Определение общего содержания щелочи в растворе, выданном преподавателем. До получения от преподавателя этого раствора залить в бюретку приготовленный раствор кислоты. Неизвестный объем раствора KOH известной концентрации ( $C_{\text{н.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ) получить у преподавателя в мерной колбе емкостью 250 мл. Дистиллированной водой довести до метки раствор щелочи в мерной колбе и тщательно перемешать его. Взять с помощью бюретки 3–5 проб раствора щелочи в конические колбочки – по 10 мл в каждую, добавить по 1–2 капли фенолфталеина. Оттитровать каждую пробу приготовленным раствором HCl. Проба считается оттитрованной, если после добавления последней капли раствора соляной кислоты окраска раствора в колбочке резко меняется от малиновой до слабо-розовой и остается таковой в течение 30 с.

## 8.2. Обработка результатов

1. Вычислить результаты объемных определений. Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах. Если концентрации реагирующих веществ различны, то затраченные при титровании объемы растворов обратно пропорциональны их нормальностям:

$$V_1 C_{н.1} = V_2 C_{н.2}, \quad (8.1)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы растворов;  $C_{н.1}$  и  $C_{н.2}$  – нормальности растворов.

При титровании устанавливаются эквивалентные объемы растворов реагирующих веществ. Тогда, если известна нормальность одного из растворов, из соотношения (8.1) легко найти нормальность второго:

$$C_{н.1} = C_{н.2} V_1 / V_2. \quad (8.2)$$

Согласно закону эквивалентов

$$\frac{T_1 V_1}{M_{эк1}} = \frac{T_2 V_2}{M_{эк2}}, \quad (8.3)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – титры растворов;  $M_{эк1}$  и  $M_{эк2}$  – молярные массы эквивалентов растворенных веществ. Произведение  $TV$  – масса растворенного вещества, содержащаяся в данном объеме раствора, г.

Из формулы (8.3) получаем:

$$T_2 = T_1 V_1 M_{эк2} / V_2 M_{эк1}.$$

Пересчет концентрации из одних единиц в другие производится на основании соотношений

$$C_{н} M_{эк} = T \cdot 1000; \quad (8.4)$$

$$C_{м} M = T \cdot 1000, \quad (8.5)$$

где  $M$  – молярная масса растворенного вещества;  $C_{м}$  – молярная концентрация растворенного вещества.

2. Экспериментальные данные, полученные при титровании приготовленного раствора  $\text{HCl}$  раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  внести в табл. 8.1.

Таблица 8.1

№ пробы	$V_{\text{HCl}}$ взятый на титрование, мл	$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ , пошедший на титрование, мл	$V_{\text{ср, Na}_2\text{CO}_3}$ , мл

3. На основании данных табл. 8.1 по формулам (8.2), (8.4) и (8.5) рассчитать нормальность полученного раствора ( $C_{н. \text{HCl}}$ ), его титр ( $T_{\text{HCl}}$ ) и молярность ( $M_{\text{HCl}}$ ).

4. Экспериментальные данные, полученные при титровании раствора  $\text{KOH}$  раствором  $\text{HCl}$ , внести в табл. 8.2.

Таблица 8.2

№ пробы	$V_{\text{KOH}}$ , взятый на титрование, мл	$V_{\text{HCl}}$ , пошедший на титрование, мл	$V_{\text{ср} \cdot \text{HCl}}$ , мл

5. На основании данных табл. 8.2 и установленной нормальности раствора HCl ( $C_{\text{н. HCl}}$ ) по формуле (8.2) вычислить нормальность раствора KOH ( $C_{\text{н. KOH}}$ ), полученного при разбавлении выданной задачи. По формулам (8.4) и (8.5) рассчитать титр раствора KOH ( $T_{\text{KOH}}$ ) и его молярность ( $M_{\text{KOH}}$ ).

6. Определить общее содержание щелочи в выданной задаче (число молей эквивалентов) по соотношению

$$n_{\text{KOH}} = C_{\text{н. KOH}} \cdot 0.25,$$

где  $C_{\text{н. KOH}}$  – нормальность разбавленного раствора KOH. Объем раствора равен 0.25 л.

7. Зная нормальность раствора KOH, выданного преподавателем ( $C'_{\text{н. KOH}}$ ), вычислить объем выданного раствора ( $V'_{\text{KOH}}$ ) в литрах по формуле

$$V'_{\text{KOH}} = n_{\text{KOH}} / C'_{\text{н. KOH}}.$$

8. Рассчитать абсолютную и относительную погрешность в определении концентрации раствора HCl и объема раствора KOH.

### 8.3. Требования к отчету

В отчете должен быть приведен расчет объема концентрированного раствора соляной кислоты, необходимого для приготовления 0.25 л ~ 0.1 н. раствора HCl. Экспериментальные данные, полученные при титровании, должны быть представлены в таблицах. В отчете также должны быть приведены все формулы, используемые при вычислении нормальностей, молярностей и титров растворов, и расчет объема выданного раствора. Необходимо написать реакции, лежащие в основе объемных определений данной работы.

### 8.4. Контрольные вопросы и задания

1. Найти массовую долю глюкозы в растворе, содержащем 140 г воды и 20 г глюкозы.

2. Вычислить: а) процентную; б) молярную; в) нормальную; д) моляльную концентрации раствора, полученного при растворении 9 г кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 191 мл воды, если плотность его  $1.031 \text{ г/см}^3$ .
3. Чему равен титр 6 %-го раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , если плотность его  $1.031 \text{ г/см}^3$ ?
4. Какое количество 29 %-го гидроксида калия ( $\rho = 1.08 \text{ г/см}^3$ ) можно приготовить из 15 г КОН?
5. Титр раствора хлорида натрия равен 0.0222 г/мл. Рассчитать молярную концентрацию раствора.
6. Рассчитать нормальную концентрацию 1 М раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .
7. Для нейтрализации 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребовалось 10 мл 0.3 н. щелочи. Определить молярность раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
8. Какой объем 10 %-й серной кислоты ( $\rho = 1.07 \text{ г/см}^3$ ) потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 8 г NaOH?
9. Определить концентрацию ионов водорода в растворе, рН которого равен 4.6.
10. Рассчитать рН 0.01 М раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . (Диссоциацией по второй и третьей ступеням пренебречь.)
11. Как изменится кислотность 0.2 н. раствора HCN при введении в него 0.5 моль/л KCN: а) возрастет; б) уменьшится; в) не изменится?
12. Как изменится рН воды, если к 10 л ее добавить  $10^{-2}$  моль NaOH?
13. Как изменится рН, если вдвое разбавить водой 0.2 М раствор HCl?
14. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0.2 М растворе равна 0.03. Вычислить концентрацию ионов водорода в этом растворе.
15. Вычислить концентрацию ионов в растворе – условия в п. 6.
16. Определить рН воды при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , если  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 5.47 \cdot 10^{-14}$ .

## 9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** изучение реакций гидролиза солей.

Гидролизом называется обменная реакция взаимодействия соли с водой, приводящая к смещению равновесия диссоциации воды и, как правило, к изменению кислотности среды.

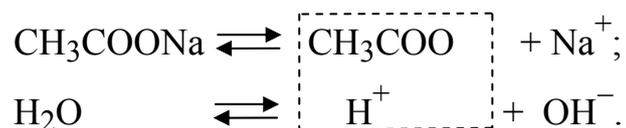
Гидролизу могут подвергаться только те соли, ионы которых способны связывать ионы воды  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  в малодиссоциированные соединения, т. е. соли, образованные слабыми кислотами и/или слабыми основаниями. Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, гидролизу не подвергаются.

В результате гидролиза солей образуются либо кислота (кислая соль) и основание, либо основание (основная соль) и кислота. Следовательно, гидролиз соли можно рассматривать как процесс, обратный реакции нейтрализации. Так как реакции нейтрализации обычно идут практически до конца (практически необратимо), то равновесие реакции гидролиза смещено в сторону реагирующих веществ. Концентрация продуктов гидролиза соли, как правило, мала.

Рассмотрим гидролиз солей следующих основных типов:

1. *Соли сильного основания и слабой кислоты*, например,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

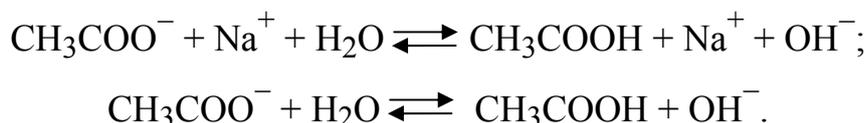
В водном растворе ацетат натрия как сильный электролит полностью диссоциирует на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Они взаимодействуют с ионами воды  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{H}^+$  связываются, образуя молекулы слабого электролита – уксусной кислоты, вызывая смещение равновесия диссоциации воды вправо, в сторону увеличения концентрации  $\text{OH}^-$ :



Уравнение реакции гидролиза ацетата натрия:



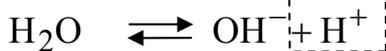
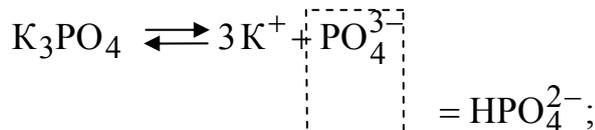
в ионной форме:



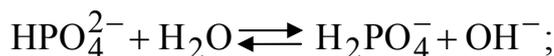
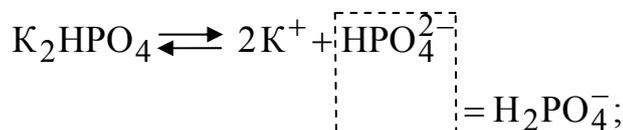
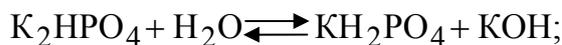
Реакция среды при гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, – щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами, протекает ступенчато, и при этом получают кислые соли. Рассмотрим гидролиз  $\text{K}_3\text{PO}_4$ :

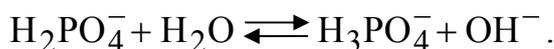
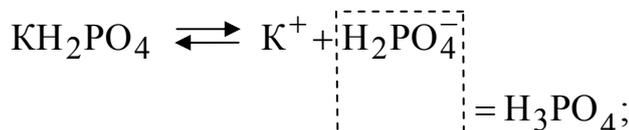
- I ступень:



- II ступень:



- III ступень:

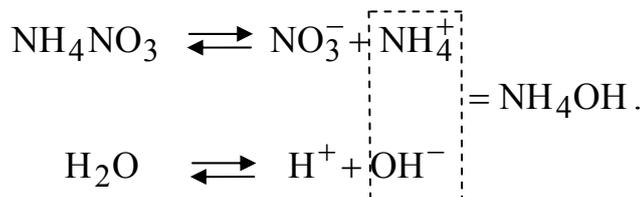


Наиболее полно гидролиз протекает по I ступени и практически не протекает по II и III ступеням.

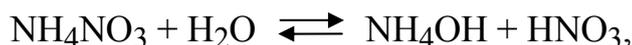
Так как равновесие реакции гидролиза сильно смещено в сторону реагирующих веществ, то в растворе при обычных условиях обнаруживаются лишь продукты гидролиза по I ступени. Только при условиях, особо благоприятствующих гидролизу, можно обнаружить продукты II и III ступеней гидролиза.

2. Соли слабого основания и сильной кислоты, например  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Нитрат аммония диссоциирует на ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ . Ионы  $\text{NH}_4^+$  связывают ионы

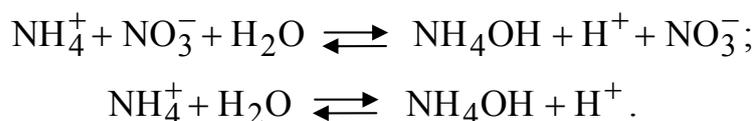
$\text{OH}^-$  воды, вызывая смещение равновесия диссоциации воды в сторону увеличения концентрации ионов  $\text{H}^+$  в растворе:



Уравнение гидролиза в молекулярной форме:



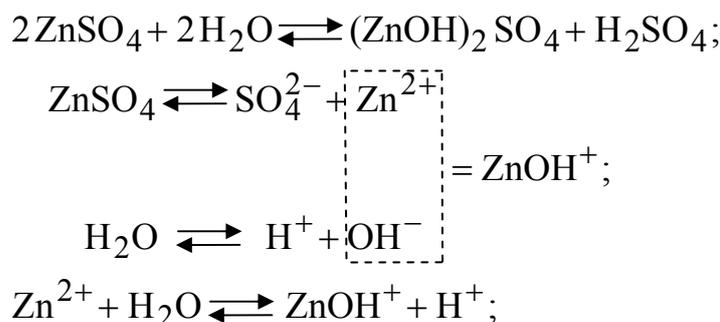
в ионной форме:



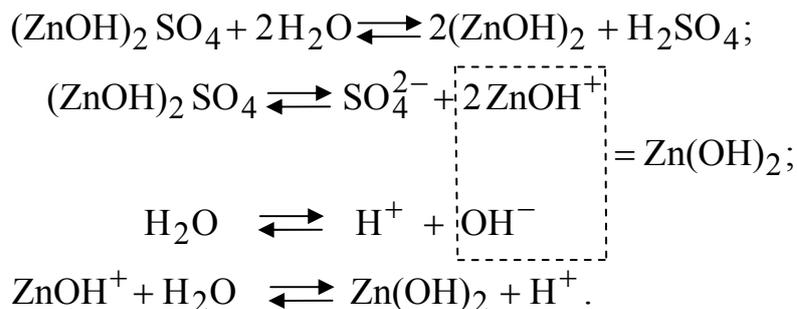
Реакция среды при гидролизе соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, – кислая ( $\text{pH} < 7$ ).

Гидролиз солей, образованных слабыми многокислотными основаниями, например  $\text{ZnSO}_4$ , протекает ступенчато. Сульфат цинка образован сильной кислотой и слабым двухкислотным основанием. Гидролиз этой соли может протекать по двум ступеням, хотя практически ограничивается лишь первой ступенью:

• I ступень:



• II ступень:



Реакция среды – кислая ( $\text{pH} < 7$ ).

3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой. Эти соли легче других подвергаются гидролизу, так как их ионы одновременно связываются обоими ионами воды с образованием двух слабых электролитов.

Реакция среды в растворах таких солей зависит от относительной силы кислоты и основания, т. е. их водные растворы могут иметь нейтральную, кислую или щелочную реакции в зависимости от констант диссоциации образующихся кислот и оснований.

Соль  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  образована слабым основанием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и слабой кислотой  $\text{CH}_3\text{COOH}$  одинаковой силы ( $K_{\text{д}}\text{NH}_4\text{OH} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_{\text{д}}\text{CH}_3\text{COOH} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ). Реакция гидролиза в молекулярной форме:

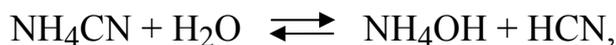


в ионно-молекулярной форме:



Поскольку концентрации ацетат-ионов и ионов аммония в растворе одинаковы, а константы диссоциации кислоты и основания равны, то реакция среды будет нейтральной ( $\text{pH} = 7$ ).

В результате реакции гидролиза цианида аммония  $\text{NH}_4\text{CN}$  ( $K_{\text{д}}\text{HCN} = 7.2 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{\text{д}}\text{NH}_4\text{OH} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ):

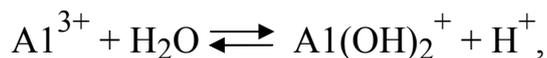


реакция среды будет слабощелочной ( $\text{pH} > 7$ ).

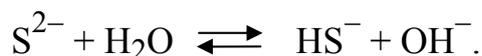
Гидролиз соли, образованной слабым многокислотным основанием и слабой многоосновной кислотой, например  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Уравнение реакции гидролиза этой соли:



Ион алюминия связывает ион гидроксила:



а сульфид-ион связывает ионы водорода:

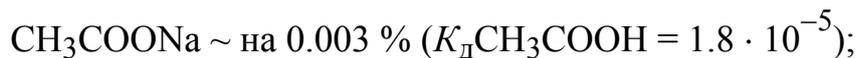


В результате в растворе нет накопления ни ионов  $\text{H}^+$ , ни ионов  $\text{OH}^-$ , гидролиз протекает до полного разложения соли с образованием продуктов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Количественно процесс гидролиза можно характеризовать степенью гидролиза  $h$  [%]:

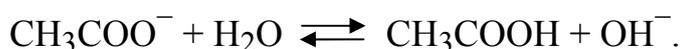
$$h = \frac{\text{число гидролизованных молекул соли}}{\text{общее число растворенных молекул соли}} \cdot 100.$$

Степень гидролиза зависит от химической природы образующейся в процессе гидролиза кислоты (основания) при прочих равных условиях. Например, одномолярные растворы ацетата натрия и цианида натрия при 22 °С гидролизованы следующим образом:



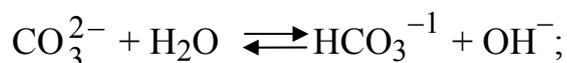
Основными факторами, влияющими на степень гидролиза соли, являются природа соли, концентрация соли, температура, добавление кислоты, щелочи или других солей. Влияние природы соли на степень ее гидролиза определяется тем, что чем более слабым электролитом (основанием или кислотой) образована данная соль, тем в большей степени она подвержена гидролизу. По мере уменьшения концентрации соли ее гидролиз усиливается, так как этот процесс лимитирован ничтожным количеством ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образующихся при диссоциации воды. Чем больше ионов воды приходится на долю ионов соли, тем полнее идет гидролиз.

С увеличением температуры диссоциация воды несколько возрастает, что благоприятствует протеканию гидролиза. Влияние добавления в раствор соли кислоты, основания или другой соли можно определить, исходя из принципа Ле Шателье. В том случае, когда добавляемые электролиты связывают продукты гидролиза соли, ее гидролиз увеличивается, например:

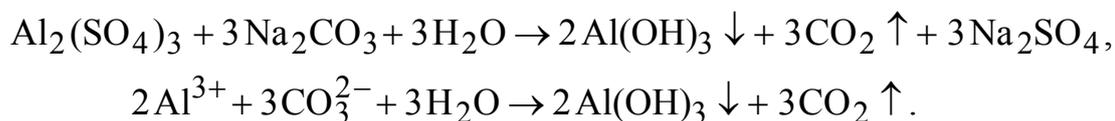


Прибавление к этому раствору щелочи, т. е. ионов  $\text{OH}^-$ , или другой соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, смещает равновесие гидролиза в сторону продуктов реакции.

Приведем пример взаимодействия растворов двух солей, взаимно усиливающих гидролиз друг друга. В растворах карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , взятых порознь, устанавливаются равновесия



и гидролиз этих солей ограничивается практически первой ступенью. Если смешать растворы этих солей, то ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  уходят из сферы реакции в виде малодиссоциирующей воды, что смещает оба равновесия вправо и активизирует последующие ступени гидролиза, а это приводит к образованию осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и газа  $\text{CO}_2$ :



### 9.1. Порядок выполнения работы

*Опыт 9.1.* Взять пять пробирок. В первую пробирку налить 3–5 капель хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), во вторую – 3–5 капель раствора ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), в третью – 3–5 капель раствора хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ), в четвертую – 3–5 капель раствора карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), в пятую – 1 мл воды. Затем в каждую пробирку добавить 1–2 капли раствора универсального индикатора. Отметить окраску растворов в пробирках. Определить значение рН растворов, пользуясь данными табл. 9.1.

Таблица 9.1

рН	Окраска индикатора
2	Розовая
3	Красно-оранжевая
4	Оранжевая
5	Желто-оранжевая
6	Желтая
7	Желто-зеленая
8	Зеленая
9	Сине-зеленая
10	Фиолетовая

#### ***Влияние концентрации раствора на степень гидролиза соли***

*Опыт 9.2.* Налить в пробирку 3–5 капель раствора хлорида висмута (III)  $\text{BiCl}_3$  и добавить воду до появления осадка.

*Опыт 9.3.* Налить в пробирку 3–5 капель раствора  $\text{ZnSO}_4$ , добавить по каплям КОН до появления осадка, а затем его растворения. К полученному раствору добавить воду до появления осадка.

### ***Влияние температуры на степень гидролиза соли***

*Опыт 9.4.* Налить в пробирку 1–2 капли раствора ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и прибавить 1–2 капли фенолфталеина. Нагреть раствор в пробирке и наблюдать изменение окраски индикатора.

### ***Смещение равновесия гидролиза***

*Опыт 9.5.* Налить в пробирку 2–3 капли раствора сульфата алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), а затем прибавить по каплям раствор карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) до появления осадка и выделения газа. Сделать вывод. Составить уравнения реакций.

## **9.2. Требования к отчету**

Уравнения реакций гидролиза написать в молекулярном и ионно-молекулярном виде, указать рН, объяснить наблюдаемые явления.

## **9.3. Контрольные вопросы и задания**

1. Какие реакции называются реакциями гидролиза? Укажите причину гидролиза солей.
2. Какие соли подвергаются гидролизу?
3. Какие соли не подвергаются гидролизу?

*Таблица 9.2*

Вариант	Соли
1	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{ZnBr}_2$
2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{KNO}_2$
3	$\text{K}_2\text{SO}_3, \text{CH}_3\text{COONa}$
4	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{NH}_4\text{Cl}$
5	$\text{NiCl}_2, \text{NaNO}_2$
6	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, \text{NaIO}$
7	$\text{ZnSO}_4, \text{NH}_4\text{ClO}_4$
8	$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2, \text{LiNO}_2$

4. Какие соли гидролизуются полностью?
5. Какая величина называется степенью гидролиза и от каких факторов она зависит?
6. Какая величина называется константой гидролиза солей и от каких факторов она зависит?
7. Какие условия нужно изменить, чтобы сместить равновесие в сторону реакции гидролиза, в сторону реакции нейтрализации?

Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей, указанных в табл. 9.2.

## 10. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

**Цель работы:** определить методом потенциометрического титрования концентрации растворов соляной кислоты (HCl), уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH), HCl и C<sub>3</sub>HOON в смеси.

Потенциометрическое титрование основано на измерении pH раствора при проведении реакций нейтрализации, окисления, осаждения. Этот метод целесообразно применять для окрашенных или мутных растворов, а также для смешанных растворов нескольких электролитов.

Реакции, которые используются в кислотно-основном титровании, должны отвечать следующим требованиям: стехиометричность; практическая необратимость; достаточная скорость; отсутствие побочных реакций; возможность фиксации точки эквивалентности как визуальным, так и инструментальными методами.

В данной работе используется реакция нейтрализации  $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ . Наибольшие изменения pH раствора ( $pH = -\lg [H^+]$ ) при титровании происходят вблизи точки эквивалентности, отвечающей одинаковым количествам молей эквивалентов кислоты и щелочи в растворе.

Предположим, что для титрования при 25 °C взят 0.01 н. раствор HCl (pH = 2). Прибавление щелочи NaOH в таком количестве, чтобы нейтрализовать 0.9 количества взятой кислоты, приводит к уменьшению концентрации ионов водорода в растворе приблизительно в 10 раз, при этом pH увеличивается на единицу. Нейтрализация 0.99 количества кислоты увеличивает pH еще на единицу и т. д. Ход титрования виден из следующих данных, приведенных в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Отношение количеств молей эквивалентов NaOH и эквивалентов кислоты	0	0.9	0.99	0.999	1.0	1.001	1.01
pH	2	3	4	5	7	9	10

Как видно из таблицы, между точками 0.99 и 1.01 происходит изменение рН приблизительно на 6 единиц. Для этого требуется обычно лишь одна капля щелочи. Кривая, характеризующая зависимость рН титруемого раствора кислоты от объема добавленной щелочи, называется кривой титрования. Она изображена на рис. 10.1 (кривая 1).

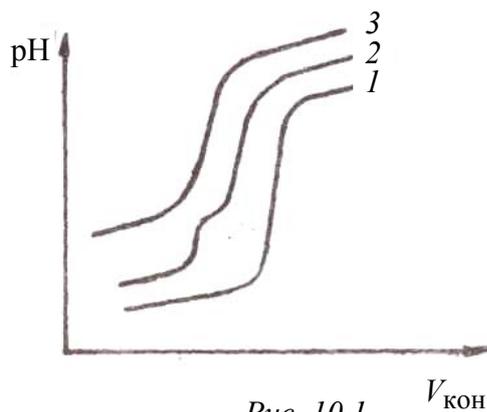


Рис. 10.1

Скачок рН на кривой титрования отвечает точке эквивалентности. Значение рН в точке эквивалентности любого кислотно-основного титрования совпадает с рН образующейся соли. В данном случае образуется соль – NaCl, которая не гидролизуется; поэтому точка эквивалентности находится при рН = 7.

Кривая титрования слабой кислоты щелочью имеет несколько иной вид (кривая 3). Поскольку слабая кислота (например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) менее диссоциирована, нежели сильная, рН раствора слабой кислоты будет больше, чем рН раствора сильной кислоты той же концентрации.

Рассчитаем рН 0.01 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{C_{\text{H}} \cdot K_{\text{д}}},$$

где  $C_{\text{H}}$  – концентрация раствора кислоты (в данном случае 0.01 н.);  $K_{\text{д}}$  – константа диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (при 25 °С  $K_{\text{д}} = 1.76 \cdot 10^{-5}$ ). Следовательно,  $\text{pH} = -\lg \sqrt{10^{-2} \cdot 1.76 \cdot 10^{-5}} = 3.4$ . При прибавлении щелочи образуется соль слабой кислоты и сильного основания  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , а часть кислоты остается «свободной» – получается так называемый буферный раствор – раствор с устойчивой концентрацией водородных ионов и, следовательно, с определенным значением рН, почти не зависящим от разведения и лишь слабо изменяющимся при прибавлении к раствору небольших количеств щелочи или кислоты (эта способность называется буферным действием). Величину буферного действия оценивают с помощью буферной емкости. Буферная емкость равна числу молей эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы рН изменился на 1. После того, как буферная емкость раствора исчерпана, дальнейшее прибавление раствора NaOH приводит к более быстрому возрастанию рН. Точка эквивалентности, вследствие гидролиза образующейся соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :



лежит в щелочной области.

При потенциометрическом титровании смеси сильной и слабой кислот в точке эквивалентности сильной кислоты наблюдается только небольшой перегиб на кривой титрования, а затем кривая рН идет так же, как и для слабой кислоты (рис. 10.1, кривая 2).

Потенциометрическое титрование может производиться любым известным в аналитической химии методом с использованием зависимости рН от объема прибавляемого раствора реагента. В данной работе измерение рН титруемого раствора производится на рН-метрах типа рН-410, рН-150МА, А-7000, могут быть использованы рН-метры другого типа. Определение рН сводится к измерению значения ЭДС, зависящей от рН раствора. Шкала прибора отградуирована в единицах рН (см. инструкцию к рН-метру). Перед работой на рН-метре необходимо внимательно ознакомиться с инструкцией по работе на приборе.

Для потенциометрического титрования студент получает от преподавателя растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или смесь этих кислот неизвестной концентрации. Объем полученного раствора 50 мл.

### 10.1. Порядок выполнения работы

1. Вынуть электроды из разбавленного раствора  $\text{HCl}$ . Раствор  $\text{HCl}$  сохранить. По окончании работы электроды вновь опустить в этот раствор.
2. Электроды несколько раз ополоснуть, опуская и вынимая их из стакана с дистиллированной водой. Осторожно просушить их фильтровальной бумагой.
3. Стакан с исследуемым раствором кислоты или смесью кислот установить на столик прибора и опустить в него электроды.
4. Над стаканом установить бюретку, заполненную раствором  $\text{NaOH}$  известной концентрации.
5. В исследуемый раствор добавить реагент ( $\text{NaOH}$ ) небольшими порциями (0.5...0.1 мл), перемешивать раствор и производить измерение. После приливания каждой порции щелочи раствор следует перемешивать. Для этой цели используют стеклянную палочку или магнитную мешалку. Стеклянную палочку из раствора не вынимать.

О конце титрования можно судить по значительному увеличению рН при прибавлении небольшого количества щелочи (0.1...0.2 мл). Очень часто

при первом титровании точку эквивалентности удается найти лишь приблизительно. В этом случае титрование повторяют, прибавляя NaOH сначала большими порциями (1...2 мл), а вблизи точки эквивалентности – небольшими (0.1...0.2 мл). Для повторного титрования студент получает еще раз тот же раствор.

## 10.2. Обработка результатов

1. Экспериментальные данные внести в табл. 10.2.

2. По экспериментальным данным построить кривую титрования на миллиметровой бумаге (по оси абсцисс откладывают число миллилитров прибавляемой щелочи, по оси ординат – pH). Учитываем погрешность прибора в определении pH:  $\pm 0.05$ .

Таблица 10.2

Температура опыта, °С	Объем исследуемого раствора кислоты (кислот), $V_K$ , мл	Концентрация щелочи, $C_{H.O}$ , моль/л	Объем приливаемой щелочи (по бюретке), мл	pH раствора	Объем щелочи $V_{щ}$ , (по графику), мл	Концентрация кислоты или кислот в смеси (расчет), $C_{H.I}$ , моль/л	Погрешность определения, %

3. По кривой титрования определить объем щелочи  $V_{щ}$ , необходимый для нейтрализации 50 мл соляной или уксусной кислоты неизвестной концентрации. При титровании смеси этих кислот ( $V_{CH_3COOH} + V_{HCl} = 50$  мл) по кривой титрования определить объемы щелочи:  $V_{щ}'$ , необходимый для нейтрализации HCl (первая точка перегиба),  $V_{щ}''$ , необходимый для нейтрализации  $CH_3COOH$  (вторая точка перегиба).

4. Вычислить концентрацию кислоты (или кислот) по формуле

$$C_{H.K}' V_{щ} = C_{H.щ}' V_{щ},$$

где  $C_{H.щ}'$  и  $C_{H.K}'$  – молярные концентрации эквивалентов щелочи и кислоты, моль/л.

5. Определить погрешность эксперимента:

$$\frac{\Delta C_{H.K}'}{C_{H.K}'} = 2 \frac{\Delta V_{щ}}{V_{щ}} + \frac{\Delta V_K}{V_K} + \frac{\Delta C_{H.щ}'}{C_{H.щ}'}$$

Ошибка в определении объема (при отборе реагента из бюретки) составляет:  $0.05 + 0.03$  мл;  $\Delta V_{\text{щ}} = 0.001$ .

### 10.3. Требования к отчету

В отчете должны быть приведены: таблица экспериментальных данных, кривые титрования, результаты вычислений, погрешность эксперимента.

### 10.4. Контрольные вопросы

1. Перечислите основные требования, предъявляемые к реакциям в кислотно-основном титровании.
2. Что такое кривая титрования? В каких координатах строят кривую титрования в методе кислотно-основного титрования?
3. Что такое точка эквивалентности, конечная точка титрования?
4. Что такое скачок титрования?
5. Какие факторы влияют на вид кривой титрования в методе кислотно-основного титрования?
6. Каковы предельные значения pH, при которых наблюдается скачок титрования?
7. Каким образом поддерживают почти постоянное значение pH раствора?
8. Какие вещества входят в буферный раствор?

## 11. ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Цели данной работы:** градуировка термопары, снятие кривых охлаждения сплавов (олово-свинец) и определение процентного содержания компонентов в изучаемом сплаве по диаграмме плавкости.

Термографический анализ – экспериментальный метод построения диаграммы плавкости и определения зависимости температур плавления сплавов от их состава. Построение диаграмм плавкости основано на снятии для чистых веществ и сплавов кривых охлаждения, которые строят в координатах:  $\tau$  – время (абсцисса);  $T$  – температура (ордината). Если в охлаждаемой системе не происходит никаких фазовых превращений, температура понижается монотонно и на кривой охлаждения не наблюдается излома или температурной остановки (площадки). Появление кристаллов в расплаве сопровождается выделением теплоты, вследствие чего падение температуры

замедляется или на время прекращается: на кривой охлаждения наблюдается либо излом, либо температурная остановка. Вид кривой охлаждения, таким образом, позволяет судить о тех изменениях, которые происходят в системе по мере ее охлаждения.

Если охлаждается чистое вещество, способное переходить в данном интервале температур из одного агрегатного состояния в другое (например, из жидкого в твердое), то на кривой охлаждения при температуре фазового превращения должен появиться прямолинейный горизонтальный участок – температурная остановка (площадка). Вследствие выделения теплоты фазового перехода (в данном случае теплоты кристаллизации) температура, пока идет процесс, будет оставаться постоянной. Каждому чистому веществу соответствует определенная температура кристаллизации (рис. 11.1, кривые *A* и *B*).

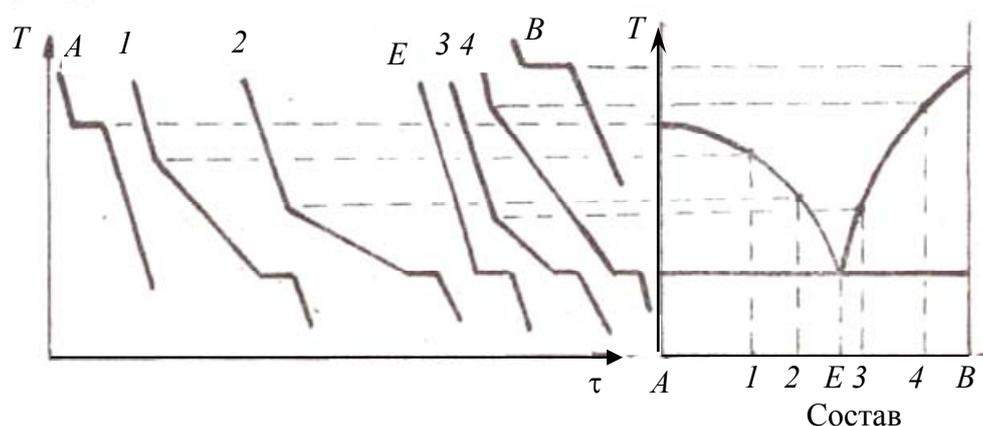


Рис. 11.1

При охлаждении двухкомпонентных систем вид кривых охлаждения зависит от того, сколько твердых фаз образуется при кристаллизации. Различают два типичных случая охлаждения двухкомпонентных систем:

1. Компоненты взаимно растворимы в жидком и нерастворимы в твердом состоянии (при кристаллизации образуются две твердые фазы).

Вначале охлаждение такого жидкого сплава происходит монотонно. При достижении некоторой температуры расплав становится насыщенным относительно одного из компонентов, который и начинает выпадать из расплава в виде кристаллов. Выделяющаяся при этом теплота кристаллизации несколько замедляет охлаждение системы, вследствие чего на кривой охлаждения наблюдается излом, за которым следует участок, имеющий другой наклон. По мере кристаллизации одного из компонентов концентрация его в

расплаве уменьшается и, следовательно, увеличивается относительное содержание второго компонента. В результате наступает такой момент, когда расплав становится насыщенным относительно обоих компонентов: одновременно выделяется смесь их кристаллов из расплава, концентрация которого не изменяется. При этом на кривой охлаждения наблюдается температурная остановка. Упорядоченная смесь кристаллов двух компонентов называется эвтектической смесью (эвтектикой), а температура, при которой кристаллизуется эта смесь, – эвтектической температурой. Таким образом, сплав, компоненты которого нерастворимы в твердом состоянии, кристаллизуется в интервале температур: от точки излома до площадки на кривой охлаждения (рис. 11.1, кривые *I – 4*). Если охлаждать расплав эвтектического состава, то при эвтектической температуре одновременно будут кристаллизоваться оба компонента и на кривой охлаждения наблюдается температурная остановка (рис. 11.1, кривая *E*).

2. Компоненты взаимно растворимы как в жидком, так и в твердом состоянии (при кристаллизации образуется твердый раствор).

Охлаждение жидкого сплава таких компонентов вначале пропорционально времени охлаждения. При достижении некоторой температуры из расплава начинают выделяться кристаллы твердого раствора, в состав которого входят оба компонента. Спад температуры замедляется. По мере кристаллизации изменяется концентрация расплава, поэтому следующие кристаллы твердого раствора будут выделяться при более низкой температуре. Такая система кристаллизуется в интервале температур: от точки начала кристаллизации (первый излом на кривой охлаждения) до точки конца кристаллизации (второй излом на кривой охлаждения).

Принцип построения диаграмм плавкости заключается в следующем: для нескольких сплавов различного состава снимают кривые охлаждения и особые точки (температуры, которым отвечает излом или площадка на кривой охлаждения) переносят на диаграмму, изображаемую в координатах: состав – температура. Затем соединяют точки начала кристаллизации всех сплавов и получают линию, называемую линией ликвидуса (рис. 11.1).

Градуировка термопары, или нахождение зависимости ЭДС термопары от температуры, производится по точкам плавления олова, свинца и их эвтектики. Для работ, не требующих большой точности, можно принять, что в небольших интервалах температуры существует прямая пропорциональность между температурой и ЭДС термопары. При построении градуировочного

графика по оси абсцисс откладывают истинные температуры плавления используемых для градуировки веществ, а по оси ординат – показания милливольтметра при их кристаллизации. Полученные точки соединяют прямой, которая служит для перевода показаний прибора в милливольты к истинному значению температуры в градусах.

Для нахождения процентного содержания компонентов в сплаве снимают кривую охлаждения этого сплава, определяют температурный интервал, в котором кристаллизуется сплав, а затем по известной диаграмме плавкости находят концентрацию компонентов.

### **11.1. Порядок выполнения работы**

Для определения значений ЭДС, отвечающих температурам кристаллизации чистых веществ и эвтектического сплава, а также для определения температуры начала и конца кристаллизации сплава неизвестного состава необходимо построить кривые охлаждения. Данные для построения кривых охлаждения получают следующим образом:

1. Тигель с металлом или сплавом поместить в электропечь. Во избежание окисления металла при высоких температурах необходимо поверхность расплава засыпать порошкообразным углем. Расплавить содержимое тигля.

2. Вынуть тигель щипцами из электропечи на асбест и погрузить в расплав термопару, подключенную к милливольтметру. Термопара должна быть укреплена так, чтобы она не касалась стенок и дна тигля, но при этом была бы погружена в расплав не менее чем на 10...15 мм.

Работать с горячим сплавом разрешается в строго определенном месте. Запрещается переносить тигель с расплавом с одного рабочего места на другое.

3. Приступить к записи показаний милливольтметра через интервалы в 15 или 30 с. Результаты внести в табл. 11.1.

4. После получения экспериментальных данных вынуть термопару из сплава, предварительно расплавив его в электропечи.

### **11.2. Обработка результатов**

1. Полученные экспериментальные данные внести в табл. 11.1.

2. На основании экспериментальных данных для свинца, олова и эвтектического сплава построить кривые охлаждения в координатах: время – ЭДС

термопары. Определить на кривых охлаждения значения ЭДС термопары, которым на графике отвечают площадки. Результаты внести в табл. 11.2. Значения температур кристаллизации свинца, олова и эвтектического сплава взять из прил. 2.

Таблица 11.1

Номер отсчета	Показания милливольтметра, мВ			
	Свинец	Олово	Эвтектика	Номер сплава

Таблица 11.2

Вещество	Температура кристаллизации, °С	Значения ЭДС, которым на графике отвечают площадки, мВ
Свинец Олово Эвтектика		

3. Построить градуировочный график в координатах: ЭДС [мВ] – температура [°С] по данным табл. 11.2.

4. Построить кривую охлаждения сплава неизвестной концентрации. Определить значения ЭДС, которым на графике соответствуют точки излома или площадки. Определить по градуировочному графику температуры, которым на кривой охлаждения сплава отвечают излом или площадка. Результаты внести в табл. 11.3.

Таблица 11.3

Номер сплава	Показания милливольтметра, которым на графике отвечает излом или площадка, мВ	Температура, °С

5. По данным, взятым из прил. 2, построить на миллиметровой бумаге диаграмму плавкости системы Sn–Pb.

6. По температуре начала кристаллизации (табл. 11.3) определить на диаграмме плавкости системы Sn–Pb процентное содержание компонентов в исследуемом сплаве.

### 11.3. Требования к отчету

Отчет должен содержать схему установки и краткое описание работы. Экспериментальные результаты следует представить в таблицах. Все графики и диаграмму плавкости необходимо выполнить на миллиметровой бумаге.

## 12. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПО ТОКУ

**Цель работы:** определение катодного выхода по току при электролизе раствора соли меди с медными электродами.

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через электролит. На катоде (–) идет процесс восстановления, на аноде (+) – процесс окисления.

Согласно законам электролиза (законам Фарадея) прохождение через раствор электролита 96 487 Кл (26.8 А · ч) электричества\* приводит к выделению на катоде (и к растворению на аноде) 1 моль эквивалента металла. Это может быть выражено соотношением

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}}}{F} Q, \quad (12.1)$$

где  $m$  – масса вещества, г;  $M_{\text{ЭК}}$  – молярная масса эквивалента, г/моль;  $F$  – число Фарадея;  $Q = I \cdot \tau$  – количество электричества ( $I$  – ток, А;  $\tau$  – время опыта, с (ч)).

Однако в большинстве случаев электрохимическому изменению подвергается меньшее количество вещества, чем то, которое следовало бы ожидать на основании законов Фарадея. Это связано с потерями тока или вещества при протекании побочных реакций (параллельных и вторичных). В связи с этим введено понятие выхода по току  $\eta$  [%], равное отношению практически полученной массы металла к теоретически возможной его массе:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{т}}} 100 = \frac{Q_{\text{пр}}}{Q_{\text{т}}} 100. \quad (12.2)$$

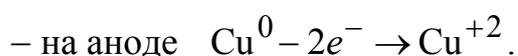
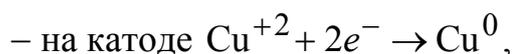
---

\* Такое количество электричества носит название «фарадей» – это заряд числа электронов, равного числу Авогадро.

## 12.1. Описание установки

Электролизер представляет собой прямоугольный сосуд, заполненный раствором  $\text{CuSO}_4$ , в который помещены три медных электрода. Катод К устанавливается посередине между двумя анодами  $A_1$  и  $A_2$ , включенными в цепь параллельно. Такое расположение электродов способствует равномерному распределению тока на катоде.

При пропускании постоянного электрического тока через раствор электролита на электродах протекают реакции:



Условия электролиза:

1. *Плотность тока.* Плотностью тока называется значение тока, приходящееся на единицу поверхности электрода. Чтобы получить осадок меди, хорошо сцепленный с поверхностью катода, и избежать протекания побочных процессов ( $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$ ), во время опыта необходимо поддерживать плотность тока на катоде ( $D_K$ ) в пределах  $0.01 \dots 0.02 \text{ A/cm}^2$ .

2. *Расчет значения силы тока в цепи.* С помощью линейки определить размеры катода. Рассчитать необходимое значение силы тока при  $D_K = 0.015 \text{ A/cm}^2$ , не забывая, что в опыте работают обе стороны катода.

## 12.2. Порядок выполнения работы

1. Катод зачистить наждачной бумагой в вытяжном шкафу, промыть его последовательно дистиллированной водой и этиловым спиртом и просушить в сушильном шкафу в течение 5 мин.

2. Высушенный катод взвесить на весах (с точностью до 0.01 г).

3. Собрать электролизер, закрепив с помощью отвертки электроды в крышке и погрузив их в раствор электролита так, чтобы вся рабочая поверхность электродов находилась в растворе.

4. Составить цепь из источника постоянного тока  $E$ , амперметра  $A$ , движкового реостата  $R$ , электролизера  $\mathcal{E}$ , выключателя  $\Pi$  (рис. 12.1).

5. Для проведения опыта замкнуть электрическую цепь, с помощью движка реостата установить необходимую силу тока в цепи и включить секундомер. Время опыта задается преподавателем (от 10 до 20 мин). Необходимо строго следить за постоянством тока в цепи.

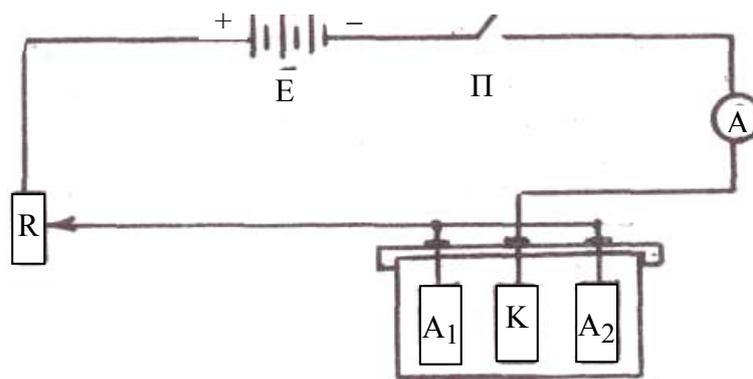


Рис. 12.1

6. По окончании опыта выключить ток и одновременно остановить секундомер. Катод вынуть из электролита, промыть дистиллированной водой и спиртом, высушить в сушильном шкафу и взвесить.

### 12.3. Обработка результатов

1. Полученные данные внести в табл. 12.1.
2. Рассчитать теоретическое значение массы меди ( $\Delta m_T$ ), которая должна была выделяться на катоде по соотношению (12.1).

Таблица 12.1

Измеряемая величина	Результат измерения
Масса катода, г:	
– до опыта	
– после опыта	
Масса вещества ( $m_{\text{пр}}$ ), выделившегося на катоде, г	
Ток, А	
Продолжительность электролиза, с	

3. Определить выход по току по соотношению (12.2).  
Указать процессы на электродах: на катоде (–); на аноде (+).

### 12.4. Требования к отчету

Отчет по работе должен содержать электрическую схему установки; экспериментальные данные, представленные в виде таблицы; формулы, используемые при вычислениях; уравнения реакций, протекающих на электродах.

## 12.5. Контрольные вопросы и задания

1. Дайте формулировку законов Фарадея и их математические выражения. Что называют постоянной Фарадея ( $F$ )? Чему равна эта величина в кулонах и ампер-часах?
2. Что называется электрохимическим эквивалентом? Каким соотношением он связан с молярной массой химического эквивалента вещества и постоянной Фарадея?
3. Как называют процесс, при котором электрическая энергия превращается в химическую? В каких устройствах это осуществляется?
4. За счет каких процессов электроны при электролизе снимаются с катода и поставляются на анод?
5. Какими катодными процессами характеризуется электролиз водных растворов солей металлов, стоящих в начале ряда напряжений до Mn и в средней части от Al до H<sub>2</sub>? Чем это определяется?
6. Покажите различие катодных реакций, происходящих при электролизе двух водных растворов: нитрата серебра и нитрата калия.
7. Из каких солей и в каких условиях возможно получить электролизом одновременно щелочи и кислоты?
8. Что называют выходом по току?
9. Найдите массу железа, которое выделяется на катоде при прохождении 96 500 Кл электричества через растворы: FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.
10. При электролизе соли двухвалентного металла ток силой 1 А в течение 1 ч выделил на катоде 2.219 г металла. Определите, какой это металл?

## 13. ЭЛЕКТРОЛИЗ С РАЗДЕЛЕНИЕМ КАТОЛИТА И АНОЛИТА

**Цель работы:** изучение процессов, протекающих на электродах при электролизе водных растворов кислот, щелочей и солей.

Раствор, находящийся возле катода, называют католитом, возле анода – анолитом.

Восстановление катионов на катоде при электролизе происходит в соответствии с положением металла в ряду напряжений. Так, ионы металлов, имеющих более отрицательное значение стандартного электродного потенциала, чем потенциал марганца ( $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1.18 \text{ В}$ ), и стоящих до марганца в ряду напряжений, не могут восстанавливаться на катоде при электролизе

водных растворов. В этом случае на катоде идет процесс восстановления ионов  $H^+$  по реакции  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  (в кислой среде) или восстановления молекул воды  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$  (в нейтральной или щелочной среде).

Восстановление ионов металлов, расположенных между марганцем и водородом, происходит совместно с ионами водорода; ионы металлов, стоящих после водорода в ряду напряжений, восстанавливаются в первую очередь.

Окисление анионов, находящихся в растворе, происходит также в соответствии с положением аниона в ряду напряжений (см. ряд напряжений для электродов, обратимых относительно аниона). На аноде в случае присутствия в растворе нескольких различных анионов в первую очередь должны разряжаться анионы, имеющие более отрицательное значение стандартного электродного потенциала, но в силу того, что разряд некоторых анионов протекает с большим перенапряжением, последовательность разряда анионов будет такова:

– в первую очередь на аноде разряжаются анионы, не содержащие кислород:  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ;

– далее разряжаются гидроксид-ионы ( $OH^-$ ), имеющиеся в щелочной среде, по реакции  $4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$ .

Если среда кислая или нейтральная, то на аноде происходит разряд молекул воды  $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ .

Анионы, содержащие кислород (кислотные остатки кислородосодержащих кислот:  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и др.), разряжаться на аноде при электролизе водных растворов не могут.

Рассмотрим в качестве примера процессы на электродах при электролизе раствора  $K_2SO_4$ . На катоде будет выделяться водород по реакции  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ . Газообразный водород выделяется в атмосферу, а образующиеся гидроксид-ионы будут подщелачивать раствор у катода: катодит, таким образом, будет иметь щелочную реакцию.

На аноде происходит разряд молекул воды с выделением кислорода  $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ . У анода раствор подкисляется: анолит, таким образом, имеет кислую реакцию.

Количество выделившегося на электроде вещества определяют по закону Фарадея (12.1).

В случае выделения на электродах газообразных продуктов может быть определен объем выделившихся газов:  $V_0 = k_V Q$ , где  $V_0$  – объем выделившегося на электроде газа, приведенный к нормальным условиям;  $k_V$  – молярный объем электрохимических эквивалентов, л/(А · ч).

Выход по току считаем равным 100 %.

Объемные электрохимические эквиваленты для некоторых газов: для водорода и хлора  $k_V = 0.4179$  л/(А · ч), для кислорода  $k_V = 0.209$  л/(А · ч).

### 13.1. Порядок выполнения работы

В качестве электрохимической ячейки (ванны) в работе используется аппарат для электролиза растворов кислот, солей и оснований, выполненный в виде V-образного сосуда. Одно колено этого сосуда соединено с эвдиометром для сбора газа, другое находится под водным затвором.

1. Подготовить электрохимическую ячейку для электролиза, для чего заполнить аппарат требуемым электролитом.

2. Погрузить электроды в электролит и проследить, чтобы пробки плотно закрывали отверстия сосуда.

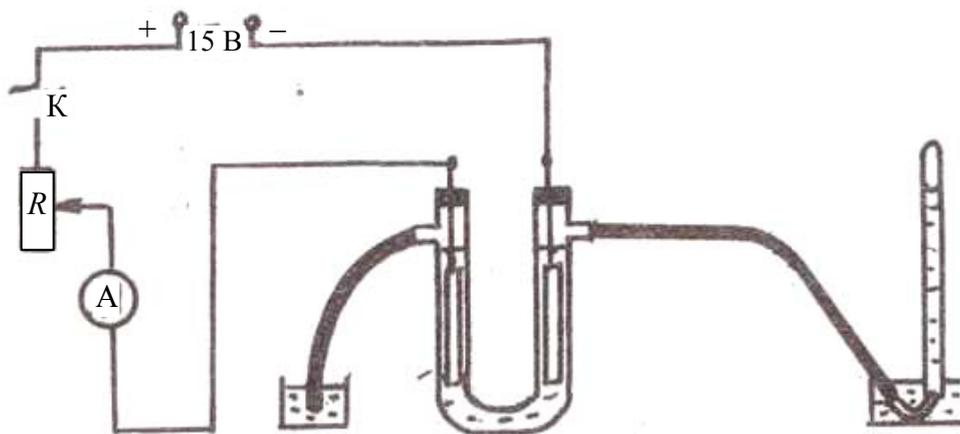


Рис. 13.1

3. Собрать электрическую схему установки для электролиза, представленную на рис. 13.1.

4. После проверки преподавателем собранной схемы установку включить в сеть. Значение тока 0.5 А установить с помощью реостата по возможности быстрее. Время электролиза измерять с помощью секундомера. Через

определенные промежутки времени (указаны в табл. 13.1) определять объемы выделившихся газов в бюретках с положительным и отрицательным электродами. Данные записать в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Ток, А	Время, мин	Количество пропущенного электричества, А · ч	Объем газов в бюретках, мл	
			с отрицательным электродом	с положительным электродом
0.5	1.0			
	2.0			
	4.0			
	6.0			
	8.0			
	10.0			

5. Далее бюретки заполнить раствором до нулевого деления и последовательно проводить электролиз при следующих условиях:

- ток 0.1 А – в течение 4 мин;
- ток 0.2 А – в течение 4 мин;
- ток 0.5 А – в течение 2 мин.

Определить количество выделившегося при этом газа.

### 13.2. Обработка результатов

1. Записать процессы, протекающие на электродах.
2. Рассчитать количество пропущенного через раствор электричества и внести в табл. 13.1.

3. На основании полученных данных построить зависимость объема выделившегося газа от количества пропущенного электричества  $V = f(Q)$  на одном из электродов. Полученная графическая зависимость позволяет использовать аппарат для электролиза в качестве счетчика ампер-часов (газового кулонометра).

4. Рассчитать количество пропущенного электричества при 10-минутном электролизе различными значениями тока.

5. По количеству выделившегося газа определить количество пропущенного электричества  $Q_3$  по графику  $V = f(Q)$ .

6. Вычислить абсолютную и относительную погрешности эксперимента [%]:

$$\frac{Q_p - Q_э}{Q_p} 100.$$

### 13.3. Требования к отчету

Отчет должен содержать краткое описание работы, электрическую схему установки, схемы процессов, протекающих на электродах при электролизе данного раствора. Экспериментальные данные должны быть внесены в табл. 13.1 и представлены графически в виде  $V = f(Q)$ . Должны быть определены абсолютная и относительная погрешности эксперимента.

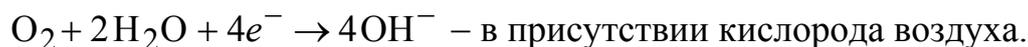
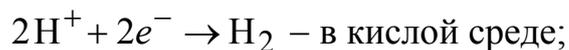
## 14. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** изучение влияния некоторых факторов на протекание процессов химической и электрохимической коррозии и методов защиты металлов от коррозии.

Коррозия – процесс самопроизвольного разрушения металлов или металлических сплавов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с агрессивной окружающей средой.

При химической коррозии металлы разрушаются вследствие протекания гетерогенных химических реакций: это или взаимодействие с агрессивными газами при высоких температурах, исключая конденсацию влаги на поверхности металла, или растворение металла в органических средах, не проводящих ток. Электрохимическая коррозия протекает в проводящих ток средах.

При контакте разнородных материалов в агрессивной среде возникает коррозионный короткозамкнутый гальванический элемент: на металле с более отрицательным электродным потенциалом протекает процесс окисления  $Me - ne^- \rightarrow Me^{n+}$ , а на менее активном металле имеют место процессы:



Основными методами защиты от коррозии являются:

1. Нанесение защитных покрытий. Они подразделяются на металлические, неметаллические и образованные в результате химической или электрохимической обработки металла.

2. Электрохимическая защита – катодная и протекторная.

3. Обработка коррозионной среды – за счет деаэрации (удаление из среды растворенных газов) или добавления ингибиторов (веществ, замедляющих коррозию).

Металлические покрытия подразделяются на катодные, электродный потенциал материала которых положительнее потенциала защищаемого металла, и анодные, с более отрицательным, чем у основного металла, электродным потенциалом.

Ингибиторы коррозии, адсорбируясь на поверхности металла, либо тормозят электродные процессы коррозионных элементов, либо образуют на поверхности металла плотную защитную оксидную пленку.

### **14.1. Порядок выполнения работы**

#### ***Химическая коррозия***

*Опыт 14.1.* Коррозия меди при контакте с йодом. Положите в тигель несколько кристалликов йода. Медную проволочку очистите тонкой наждачной бумагой и прикрепите к ушку на крышке тигля. Накройте тигель крышкой так, чтобы ушко с медной проволочкой находилось внутри тигля. Поставьте тигель на кольцо штатива и слегка нагрейте пламенем спиртовки (опыт проводить в вытяжном шкафу). Через 2...3 мин прекратите нагревание, дайте остыть и снимите с него крышку. Обратите внимание на изменение поверхности медной проволоки в связи с образованием соли  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ . Напишите уравнение химической коррозии меди в среде йода.

#### ***Электрохимическая коррозия***

*Опыт 14.2.* Коррозия двух контактирующих металлов.

1. В V-образную стеклянную трубку, заполненную 0.1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , опустить две пластинки (цинковую и медную), не допуская их взаимного касания. Наблюдать выделение водорода на цинке и отсутствие этого процесса на меди.

2. Привести металлы в соприкосновение. Отметить изменение в процессе выделения водорода и дать объяснение. Написать уравнения процессов коррозии, идущих на электродах образовавшейся гальванической коррозионной пары металлов.

*Опыт 14.3.* Влияние механических напряжений в металле на его коррозию. Поверхность стальной проволоки очистить наждачной бумагой, обезжирить ацетоном, промыть водой и досуха протереть фильтровальной бумагой. Проволоку согнуть так, чтобы на отдельных ее участках была различная степень деформации. Поместить проволоку в плоскую чашку и залить 3 %-м раствором NaCl, добавив 3 капли  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 2 капли фенолфталеина. Гексацианоферрат (III) калия ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) в присутствии ионов  $Fe^{2+}$  окрашивает раствор в синий цвет, фенолфталеин в щелочной среде дает малиновую окраску.

Наблюдать на проволоке появление участков, окрашенных в синий и розовый цвета. Объяснить наблюдаемые явления. Написать процессы, идущие при коррозии различно деформированных участков металла.

*Опыт 14.4.* Влияние неравномерной аэрации на процесс коррозии. Зачищенную наждачной бумагой железную пластину поместить в пробирку с 3 %-м раствором NaCl, так чтобы часть пластины оказалась непогруженной в раствор. Добавить в раствор по 2 капли  $K_3[Fe(CN)_6]$  и фенолфталеина. Наблюдать окрашивание в синий цвет раствора вокруг участка пластины, который находится в растворе, и окрашивание в розовый цвет того участка, который соприкасается с воздухом. Объяснить и написать процессы, происходящие на электродах короткозамкнутых гальванических элементов, образовавшихся вследствие неравномерного снабжения кислородом различных участков железной пластины.

*Опыт 14.5.* Действие стимулятора коррозии. Взять две пробирки, в одну налить раствор  $CuSO_4$ , в другую –  $CuCl_2$ . В каждую из пробирок опустить по кусочку алюминия. Алюминий покрыт защитной пленкой  $Al_2O_3$ . При разрушении этой пленки возможно вытеснение меди из раствора ее соли более активным металлом (алюминием). Вытеснение меди в первой пробирке идет очень медленно, во второй – быстро. Объяснить различие и написать уравнения процессов, идущих на пластинах.

### ***Способы защиты от коррозии***

*Опыт 14.6.* Защитное действие оксидной пленки. Зачистить поверхность пластины из алюминия наждачной бумагой и протереть фильтровальной бумагой. На середину пластины поместить несколько капель соли ртути, соблюдая при этом осторожность, так как соли ртути ЯДОВИТЫ! Ртуть, растворяя металлы, образует жидкие сплавы, в которых металл сохраняет свои

свойства. Через некоторое время осторожно осушить пластину фильтровальной бумагой. Проследить за образованием на поверхности пластины рыхлого слоя гидроксида алюминия. Поверхность пластины протереть фильтровальной бумагой и погрузить в стакан с водой. Наблюдать выделение газа. Написать процессы, идущие на алюминиевой пластине.

*Опыт 14.7.* Пассивация металлической поверхности. При обработке железа концентрированной серной или азотной кислотой на его поверхности образуется слой защитной оксидной пленки. Такой процесс называется пассивацией.

Железную пластину зачистить наждачной бумагой и опустить в 2 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Отметить интенсивность выделения газа. Налить в другую пробирку 4...5 мл дымящейся азотной кислоты, плотностью  $1.52 \text{ г/см}^3$  (опыт проводить в вытяжном шкафу), перенести в нее железную пластину из первой пробирки на 2...3 мин. Затем снова перенести пластину в первую пробирку. Изменилась ли интенсивность выделения водорода?

Написать уравнение пассивации железа дымящейся  $\text{HNO}_3$ , считая, что образовавшаяся на поверхности оксидная пленка имеет состав  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Опыт 14.8.* Анодное и катодное покрытия. Два стакана заполнить 3 %-м раствором  $\text{NaCl}$ , добавив в каждый по несколько капель  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Взять пластины оцинкованного и луженого железа, на их поверхности нанести царапины и отдельно поместить в стаканы. Наблюдать, какая пластина раньше подвергается коррозии. Дать объяснение. Написать уравнения электродных процессов, идущих при коррозии каждого образца.

*Опыт 14.9.* Протекторная защита. Два стакана заполнить 0.2 н. раствором уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), добавив в каждый по несколько капель раствора  $\text{KJ}$ . В один стакан поместить плотно соединённые между собой пластины свинца и цинка, в другой – только пластину свинца. Наблюдать, в каком стакане раньше появится желтая окраска  $\text{PbJ}_2$ . Дать объяснения. Написать электродные процессы, идущие при коррозии каждого образца.

*Опыт 14.10.* Влияние ингибитора на коррозии металла. Две железные проволоки зачистить наждачной бумагой, промыть холодной водой и на 2...3 мин опустить в раствор  $\text{HCl}$  (1:1). В две пробирки влить по 10–15 капель 0.2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по 2–3 капли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В одну пробирку

добавить немного уротропина. В обе пробирки поместить проволоку. Отметить время появления окрашивания раствора в синий цвет в каждой пробирке и интенсивность окраски. Какова роль уротропина?

### 14.2. Требования к отчету

Работа должна быть оформлена в соответствии с общепринятыми требованиями к отчетам по лабораторным работам. В выводах должны быть сформулированы причины, вызывающие коррозию металлов, а также перечислены методы защиты от коррозии. По каждому опыту необходимо составить уравнение реакции.

### 14.3. Контрольные вопросы и задания

1. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа при нарушении целостного покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

2. Как происходит атмосферная коррозия оцинкованного железа при нарушении целостного покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

3. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие? Почему?

4. Что такое пассивность металлов и каков механизм ее возникновения? Приведите примеры металлов, склонных к пассивированию.

5. Почему в железной бочке можно хранить концентрированную и нельзя хранить разбавленную  $H_2SO_4$ ?

6. Какое покрытие металла называют анодным и какое катодным?

7. В раствор  $HCl$  поместили цинковую пластину и никелевую пластину, частично покрытую никелем. В каком случае процесс коррозии происходит интенсивнее? Почему?

8. Что такое ингибиторы коррозии и каков механизм их воздействия?

## 15. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ИЗ РАСТВОРОВ

**Цели работы:** количественное определение адсорбции органической кислоты  $CH_3COOH$  на активированном угле; установление зависимости количества адсорбированной  $CH_3COOH$  от ее концентрации; определение констант в уравнении изотермы Фрейндлиха.

Адсорбция – концентрирование вещества на поверхности раздела фаз: твердая – жидкость, твердая – газ, жидкость – газ. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а поглощаемое из объемной фазы вещество называется адсорбтивом. Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность.

Если при  $T = \text{const}$  адсорбент находится достаточно длительное время в соприкосновении с некоторым объемом газа или раствора, из которого происходит адсорбция, наступает адсорбционное равновесие. В этих условиях имеет место определенная зависимость между количеством адсорбированного вещества ( $\Gamma$ ) и концентрацией ( $C$ ) этого же вещества в растворе или газовой среде. Эту зависимость называют изотермой адсорбции. Математически изотермы адсорбции выражаются различными уравнениями, но ни одно из них не объясняет полностью все случаи процесса адсорбции.

Аналитически адсорбционные изотермы в целом описываются известным уравнением Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1 + bC},$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – предельное значение адсорбции;  $b$  – константа, постоянная только для данного вещества;  $C$  – равновесная концентрация адсорбтива в растворе.

Эмпирическое уравнение изотерм Фрейндлиха, описывающее адсорбцию на неоднородной поверхности адсорбента в виде мономолекулярного слоя, применимого для адсорбции из разбавленных растворов:

$$\Gamma = KC^{1/n}, \quad (15.1)$$

где  $\Gamma$  – количество адсорбируемого вещества в молях на 1 г адсорбента, моль/г;  $C$  – концентрация адсорбтива после установления адсорбционного равновесия, моль/л;  $K$ ,  $1/n$  – константы.

Константа  $K$  зависит от состояния поверхности адсорбента и может колебаться в широких пределах. Константа  $1/n$  зависит от природы адсорбтива, причем всегда меньше 1 для адсорбции из растворов.

Для графического построения изотермы адсорбции наносят полученные из опыта величины на координатные оси, откладывая по оси  $x$ , а по оси  $y$  – величину  $\Gamma$  (рис. 15.1),  $1/n$  – лежит в пределах 0.1...0.5.

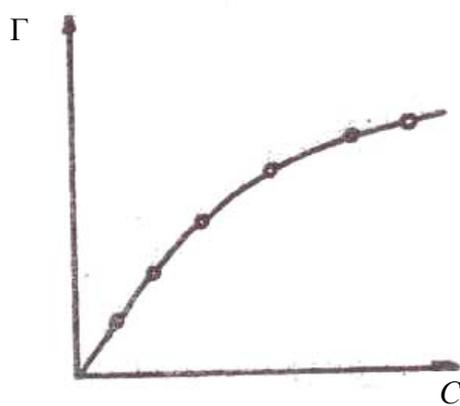


Рис. 15.1

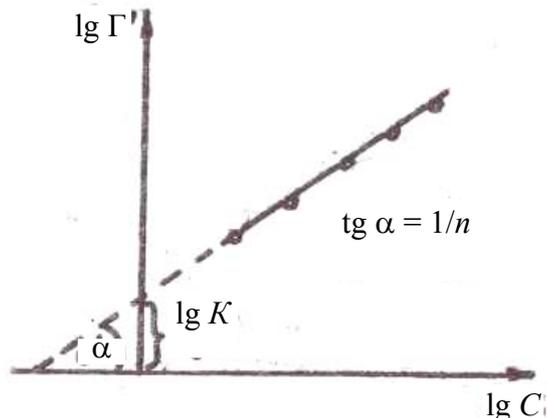


Рис. 15.2

Константы  $K$ ,  $1/n$  находят графическим способом. После логарифмирования уравнения (15.1) получаем:

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C. \quad (15.2)$$

Строят графическую зависимость  $\lg \Gamma = f(\lg C)$ , которая представляет прямую линия. Константа  $1/n$  находится из рис. 15.2 как тангенс угла наклона ( $\alpha$ ) полученной прямой к оси абсцисс;  $\lg K$  находят из рис. 15.2 как отрезок, отсекаемый этой прямой на оси  $y$ , а отсюда определяют константу  $K$ .

### 15.1. Порядок выполнения работы

1. В пять колб, согласно заданию, приведенному в табл. 15.1, налить с помощью мерного цилиндра по 50 мл уксусной кислоты разной концентрации, приготовленной лаборантами.

2. В каждую из колб прибавить по 0.5 г активированного угля. Закрывать колбы пробками, оставить стоять на 30 мин, изредка встряхивая содержимое колб.

3. По истечении 30 мин растворы отфильтровать, из фильтрата отобрать пробу для титрования, которое проводят щелочью с индикатором фенолфталеином.

Можно обойтись без фильтрования. В этом случае опыты по адсорбции кислоты разной концентрации проводить не одновременно, а последовательно с интервалом в 10...15 мин. Например, в колбу № 1 ( $C_1$ ) поместить 0.5 г угля, закрыть пробкой и оставить стоять на 30 мин; в колбу № 2 ( $C_2$ ) уголь поместить через 10...15 мин и т. д. При этом также не забывать встряхивать содержимое колб. По истечении 30 мин из колбы № 1 с помощью пипетки отобрать пробу для титрования.

При отборе пробы пипеткой соблюдать осторожность, чтобы в пипетку не попал уголь. Для этого необходимо колбу слегка наклонить, опустить пипетку в раствор так, чтобы кончик ее находился несколько выше слоя угля. С помощью резиновой груши, приставленной к свободному концу пипетки, отобрать необходимый объем раствора для титрования. В пробу прибавить 2–3 капли фенолфталеина и титровать раствором щелочи (NaOH или KOH) до появления устойчивого слабо-розового окрашивания.

На отбор пробы и ее титрование уходит 5...8 мин.

По истечении 30 мин для опыта № 2 (колба № 2) повторить эту операцию, и т. д.

Перед каждым отбором пробы кислоты разной концентрации необходимо колбу для титрования и пипетку тщательно промыть водой, а затем сполоснуть исследуемым раствором. Пипетку с внешней стороны осушить фильтровальной бумагой.

Для двух наиболее концентрированных растворов отобрать пробу 5 мл, для других – 10 мл.

## 15.2. Обработка результатов

1. Экспериментальные данные внести в табл. 15.1.

2. Вычислить количество адсорбированной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в молях на 1 г адсорбента по соотношению

$$\Gamma = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{рав}}}{m} V 1000.$$

Таблица 15.1

№ колбы	Исходная концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $C_{\text{исх}}$ , моль/л	Концентрация щелочи, моль/л	Результаты титрования		
			Объем $\text{CH}_3\text{COOH}$ , взятый на титрование, мл	Объем израсходованной щелочи, мл	Равновесная концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $C_{\text{рав}}$ , моль/л
1	↑ Увеличение концентрации		5		
2			5		
3			10		
4			10		
5			10		

3. Найти логарифмы значений равновесных концентраций растворов и логарифмы значений адсорбированных количеств кислоты.

4. Вычислить относительную адсорбцию [%] по соотношению

$$\Gamma_{\text{отн}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{рав}}}{C_{\text{исх}}} 1000.$$

5. Результаты вычислений п. 2–4 внести в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Номер колбы	Концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ , моль/л		Адсорбция, $\Gamma$ , моль/л	$\lg C_{\text{рав}}$	$\lg \Gamma$	Относительная адсорбция, %
	$C_{\text{исх}}$	$C_{\text{рав}}$				
1						
2						
3						
4						
5						

6. Построить изотерму адсорбции, т. е. графическую зависимость адсорбции ( $\Gamma$ ) от равновесной концентрации адсорбата  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $C_{\text{рав}}$ ) по данным табл. 15.2.

7. Построить графическую зависимость  $\lg \Gamma$  от  $\lg C_{\text{рав}}$  и определить константы  $K$  и  $1/n$  в уравнении Фрейндлиха. При нахождении  $\text{tg } \alpha$  следует учитывать масштаб, выбранный при построении графика, т. е. брать не абсолютные значения отрезков [мм, см], а соответствующие им значения величин, отложенные на осях [см. (15.2)].

### 15.3. Требования к отчету

Отчет должен содержать краткое изложение существа работы. Экспериментальные результаты следует представить в таблицах, графики необходимо выполнить на миллиметровой бумаге.

### 15.4. Контрольные вопросы

1. Дайте определение адсорбции.
2. Что такое физическая адсорбция?
3. Что такое химическая адсорбция?
4. Какими уравнениями описывается процесс адсорбции?
5. Сформулируйте основные положения мономолекулярной теории Ленгмюра.
6. Как влияют на адсорбцию из растворов на твердых адсорбентах природа растворителя, состояние и природа адсорбента?
7. Как определяют константы уравнения Фрейндлиха?
8. Каково практическое значение адсорбционных явлений?

## 16. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ И ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

**Цель работы:** ознакомиться с методами химического травления и полирования металлов и полупроводников.

Химическое травление и полирование металлов и полупроводников – два взаимосвязанных процесса, в результате которых улучшается микрорельеф поверхности и появляется блеск на ней. Эти процессы также улучшают физико-химические свойства металлов и полупроводников.

Ценность химического травления и полирования заключается в том, что отпадает необходимость в источниках тока и контактных приспособлениях, можно полировать изделия сложной конфигурации и любых размеров. К недостаткам этого метода относятся сравнительно малый срок службы электролита, интенсивное выделение в процессе обработки вредных газов, более низкая отражательная способность химически полированных поверхностей по сравнению с электрополированными.

Скорость процесса травления лимитируется либо скоростью самой химической реакции, либо скоростью диффузии. Скорость травления описывается следующим выражением:

$$v_{\text{тр}} = \frac{k_{\text{диф}} k e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}{k_{\text{диф}} + k e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} C,$$

где  $k_{\text{диф}}$  – константа скорости процесса диффузии;  $k e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$  – константа скорости реакции ( $k$  – единичная скорость реакции;  $\Delta E$  – энергия активации реакции;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура);  $C$  – концентрация травителя в объеме раствора.

При соблюдении условия  $k_{\text{диф}} \ll k e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$  травление является полирующим и скорость процесса практически не зависит от энергии активации. Таким образом, скорость травления рассчитывается по выражению  $v_{\text{тр}} = k_{\text{диф}} C$ .

## 16.1. Полирующее травление кремния и германия

Химическая полировка поверхности металлов происходит при погружении в соответствующий раствор без наложения внешнего потенциала. В процессе полирования на металле образуется тонкая оксидная пленка, которая замедляет растравливание металла под действием раствора. Толщина пленки меньше на микровыступах и больше в микровпадинах. Кроме того, в микровпадинах в большей степени удерживается вязкий слой продуктов реакции металла с раствором. Следствием всего этого является то, что на выступах металл растворяется быстрее, чем во впадинах. За счет такого характера процесса и происходит сглаживание микрорельефа поверхности.

При химической полировке чаще применяют концентрированные растворы электролитов с большой электропроводностью: щелочи, кислоты, соли. Повышение температуры и перемешивание способствуют получению более качественной поверхности металла.

## 16.2. Полирующие травления кремния и германия

Полупроводниковые материалы сравнительно устойчивы к действию неокисляющих травителей. Поэтому эффективные травители должны содержать окислитель совместно с растворителем (комплексообразователем). К числу наиболее часто применяемых окислителей относятся азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ) и перекись водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Для образования растворимых в воде комплексов обычно используется плавиковая кислота ( $\text{HF}$ ) или щелочь ( $\text{NaOH}$ ). В качестве замедлителя добавляется вода или уксусная кислота.

Окислительно-восстановительные реакции описываются следующими уравнениями:



Зависимость удаляемой толщины образца  $d$  от длительности времени травления  $\tau$  представлена на рис. 16.1, где I – участок, характеризующийся большим наклоном; II – участок, характеризующийся меньшим наклоном и соответствующий травлению плоскостей монокристалла процессу стравливания неровностей с поверхности монокристалла.

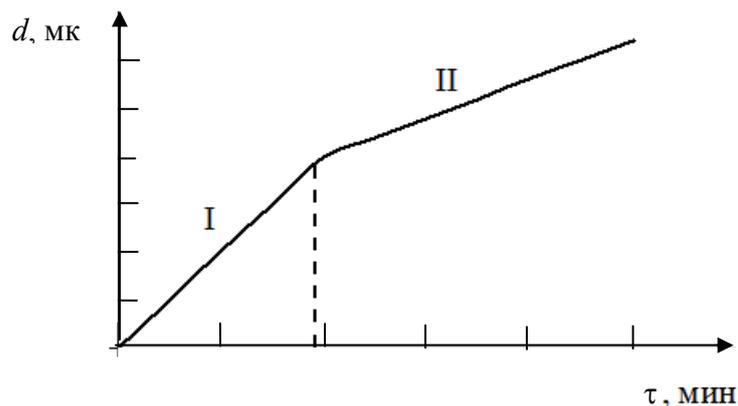


Рис. 16.1

Из этого графика можно также определить скорость травления (уменьшение общей толщины образца в единицу времени при условии растворения образца с двух сторон).

График, аналогичный рис. 16.1, строят в каждом индивидуальном случае для конкретного материала и травителя. Это облегчает подбор оптимального режима удаления наружных слоев с поверхности образца ( $\tau_{opt}$  соответствует времени травления, за которое снимается деформированный слой).

### 16.3. Порядок выполнения работы

*Опыт 16.1.* Химическое полирование алюминия.

1. Получить у лаборанта полоску алюминия, 10 %-й раствор NaOH и полирующий раствор состава: 70 % –  $H_3PO_4$ , 12 % –  $CH_3COOH$ , 8 % –  $H_2O$  ( $\rho = 1.5 \text{ г/см}^3$ ).

2. Алюминиевую полоску зачистить с одного конца наждачной бумагой.

3. Погрузить зачищенный конец алюминиевой полоски в 10 %-й раствор щелочи, тут же извлечь пинцетом, промыть проточной и дистиллированной водой.

4. Опыт проводить в вытяжном шкафу! Запрещается работа при отключенной вентиляции! Налить в пробирку через воронку 2...3 мл полирующего раствора, нагреть раствор над пламенем горелки почти до кипения, держа пробирку в наклонном положении от себя, и опустить на 5...6 мин в этот раствор протравленный конец алюминиевой проволоки, после чего немедленно промыть его холодной водой.

5. Сравнить полированную и неполированную поверхности по внешнему виду.

*Опыт 16.2.* Химическое полирование меди.

1. Получить у лаборанта медную полоску, 10 %-й раствор NaOH и полирующий раствор состава: 40 мл ортофосфорной кислоты ( $\rho = 1.7 \text{ г/см}^3$ ), 20 мл азотной кислоты ( $\rho = 1.4 \text{ г/см}^3$ ), 40 мл уксусной кислоты ( $\rho = 1.05 \text{ г/см}^3$ ) и 0.01 мл соляной кислоты ( $\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$ ).

2. Опыт проводить в вытяжном шкафу! Соблюдать осторожность при работе со щелочами и кислотами! Медную полоску одним концом опустить в горячий 10 %-й раствор щелочи, предварительно налитый в пробирку. Выдержать в растворе несколько секунд, извлечь и тут же промыть в горячей воде.

3. Опыт проводить в вытяжном шкафу! Опустить обезжиренный конец медной полоски в концентрированный раствор азотной кислоты, налитый в пробирку, вновь промыть в проточной воде, а затем в дистиллированной.

4. Налить в пробирку 2...3 мл полирующего раствора. Опустить в этот раствор обработанный конец медной пластинки и подержать в нем одну минуту при комнатной температуре (20...25 °С). Вынуть пластинку из раствора и промыть ее в холодной проточной воде.

5. Сравнить полированную и неполированную поверхности по внешнему виду.

*Опыт 16.3.* Химическое полирование германия и кремния.

1. Получить у лаборанта образцы германия и кремния и реактивы для приготовления травителя.

*Таблица 16.1*

№	Состав травителя (по объему), мл	Температура травления, °С	Толщина пластины до травления, мкм	Время травления, с	Толщина пластины после травления, мкм	Скорость травления, мкм/с
1	$5\text{HF} + 5\text{HNO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$	80		15		
2	$15\text{HF} + 15\text{HNO}_3 + 0.02\text{Br}_2$	20		1.5		
3	$5\text{HF} + 80\text{HNO}_3 + 50\text{CH}_3\text{COOH}$	20		600		

2. По заданию преподавателя студент готовит травители состава 1, 2 или 3 (составы травителей указаны в табл. 16.1).

При разбавлении концентрированных кислот приливать осторожно небольшими порциями кислоту в воду. При приготовлении травителей точно

отмеренные для каждого травителя реактивы переливаются в полиэтиленовые колбочки и перемешиваются взбалтыванием.

3. Образцы для обезжиривания опустить в четыреххлористый углерод, предварительно налитый в пробирку. Прокипятить в течение 2...3 мин. Образцы водой не промывать.

4. Опыт проводить в вытяжном шкафу в очках и перчатках при включенной тяге! Подвергнуть образец травлению. Для этого поместить его в полиэтиленовую колбочку с травителем. Травление проводить до блестящей поверхности.

5. За качеством травленной поверхности германия и кремния следить с помощью металлографического микроскопа МИМ-8.

6. Зарисовать 2–3 вида поверхностей образцов под микроскопом по ходу травления. Отметить следы шлифовки в начале и гладкую, блестящую поверхность в конце полирования.

7. В процессе травления через соответствующие промежутки времени измерять толщину образцов с помощью индикатора МИИ-4 (толщемера).

#### **16.4. Обработка результатов**

1. Сравнить качественно полированную и неполированную поверхности алюминиевой и медной полосок.

2. Построить график зависимости удаляемой толщины образца отдельно для германия и кремния от общего времени травления.

3. Определить оптимальные режимы полирующего травления для образцов германия и кремния на основании графика зависимости удаляемой толщины от общего времени травления.

4. Рассчитать скорость травления для образцов германия и кремния по уменьшению общей толщины образца в единицу времени.

5. Экспериментальные данные и результаты расчета внести в табл. 16.1.

#### **16.5. Требования к отчету**

Отчет по лабораторной работе должен содержать краткую теоретическую часть, вычисления на основе полученных экспериментальных данных, графики, выполненные на миллиметровой бумаге, выводы.

## 17. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ И ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

**Цели работы:** экспериментальное получение и графическое построение анодной поляризационной кривой, травление или полировка заданного металла и определение толщины снятого металлического слоя.

Электрохимическим травлением называется процесс удаления с поверхности металлов пленки оксидов путем анодного растворения металла в соответствующем электролите. Электрохимическое травление применяется с целью выявления структуры металла, а также как промежуточная операция при нанесении на металлическое изделие гальванических покрытий.

Электрополировка представляет собой процесс выравнивания поверхности металлов за счет анодного растворения микровыступов поверхности. Электрополировка применяется с целью приготовления образцов при изучении оптических, магнитных свойств и микроструктуры металлов и сплавов.

Процессы травления и полировки проводят в одном и том же электролите, иногда – в разных растворах. В качестве электролитов наибольшее применение в технике находят ортофосфорная ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и серная ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кислоты и смеси этих кислот с хромовой кислотой (водный раствор оксида хрома (VI) –  $\text{CrO}_3$ ). В качестве щелочных электролитов используют растворы щелочей (KOH, NaOH) и углекислых солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).

Зависимость плотности тока анодного окисления металла (скорости процесса)  $\text{Me}^0 - ne^- \rightarrow \text{Me}^{n+}$  при электрохимическом травлении или электрополировке от потенциала анода выражается анодной поляризационной кривой. Характерные анодные поляризационные кривые приведены для меди и латуни на рис. 17.1, а, для стали и никеля – на рис. 17.1, б.

Участок *a–б* (рис. 17.1, а, б) поляризационных кривых соответствует растворению металла при 100 %-м выходе по току с травлением поверхности. Обычно травление производится при потенциалах, отвечающих этому участку анодной поляризационной кривой. При потенциалах, соответствующих участку *в–с* (рис. 17.1, а), происходит выравнивание поверхности за счет более быстрого растворения микровыступов, и поверхность металла приобретает блеск. Участок *с–d* кривой отвечает совместному растворению металла  $\text{Me}^0 - ne^- \rightarrow \text{Me}^{n+}$  и выделению кислорода  $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ .

Качество обработки поверхности ухудшается за счет образования раковин в местах выделения кислорода.

При потенциалах, соответствующих участку  $b-c$  (рис. 17.1,  $\delta$ ), на металле появляется пассивная пленка оксида, образующаяся по реакции, которая снимается при потенциалах, соответствующих участку  $c-d$ . Полировка металлов, способных пассивироваться, производится при потенциалах, отвечающих участку  $d-e$  поляризационной кривой (рис. 17.1,  $\delta$ ).

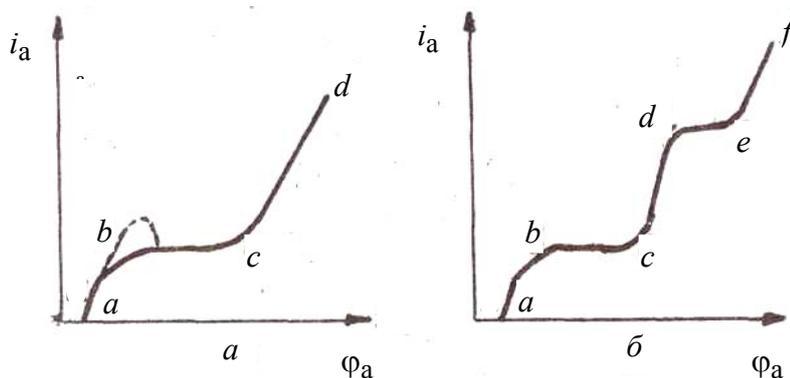


Рис. 17.1

Поверхность металла при электрополировке выравнивается за счет более быстрого растворения выступов, нежели впадин. Последние заполняются слоем более вязкого электролита с большей плотностью и меньшей электропроводностью. Во впадинах больше толщина образующейся оксидной пленки.

### 17.1. Схема установки

Электрическая схема установки для травления и полировки представлена на рис. 17.2.

В ванну 1, заполненную электролитом, помещаются два катода 2 и один анод 3. Через реостат  $R$ , подключенный потенциометрически к сети постоянного тока напряжением 15 В, на электроды подается постоянный ток до установления заданного потенциала анода относительно вспомогательного электрода сравнения 4.

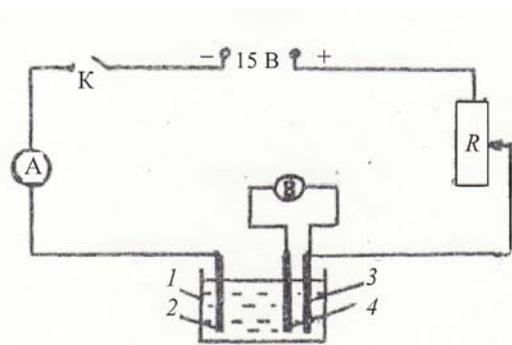


Рис. 17.2

В качестве электрода сравнения используется медная проволока диаметром 1...2 мм. Потенциал анода фиксируется вольтметром (В), подключенным к аноду и электроду сравнения, значение тока – амперметром (А), включенным в цепь последовательно.

## 17.2. Порядок выполнения работы

Подлежащая травлению или полировке пластина зачищается наждачной бумагой, обезжиривается органическим растворителем и промывается в воде. В процессе обработки наждачной бумагой с поверхности металла удаляются окалина, заусеницы, риски и другие неровности. Обезжиривание производится с целью удаления с поверхности металла пленок жира или масла, которые ухудшают смачивание поверхности электролитом. Пластины обезжириваются бензолом, толуолом или четыреххлористым углеродом.

После промывания пластину взвешивают и помещают в качестве анода в электролитическую ванну. При снятии анодной поляризационной кривой электрический режим процесса задается значением анодного потенциала, измеренного с помощью вспомогательного электрода сравнения, размещенного на расстоянии 3...5 мм от анода.

*Опыт 17.1.* Травление и полировка меди и латуни. Снять анодную поляризационную кривую и по ней определить потенциал, при котором производится полировка. Электрохимическое травление и электрополировка меди и латуни производятся в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (плотностью 1.35...1.55 г/см<sup>3</sup>). Катодом служит медная пластина (приблизительные размеры 40×100 мм), анодом – подлежащая травлению или полировке медная или латунная пластина (25×100 мм), предварительно очищенная, обезжиренная, промытая, высушенная и взвешенная.

Данные снятия поляризационной кривой сведены в табл. 17.1.

В процессе снятия поляризационной кривой могут наблюдаться самопроизвольные колебания тока и потенциала. Если при малых потенциалах лимитирующей стадией полировки является окисление металла, то по мере повышения потенциала лимитирующей стадией становится процесс диффузии компонентов электролита к поверхности металла и продуктов окисления от поверхности. Это и приводит к колебаниям тока и потенциала. После установления потенциала снимаются показания амперметра, а колебания не регулируются до установления нового значения потенциала.

После снятия поляризационной кривой движком реостата устанавливается потенциал анода, равный 1.0...1.1 В, и проводится полировка в течение 10...20 мин. По окончании полировки образец промывается в воде, сушится и взвешивается. По убыли массы металла определяют толщину снятого слоя.

Таблица 17.1

Показания вольтметра, В	0.05	0.10	0.15	0.30	0.60	1.0...2.0
Время поляризации	3 мин	3 мин	2 мин	1 мин	10 с	10 с
Показания амперметра, А						

*Опыт 17.2.* Электрополировка алюминия. Подлежащий полировке алюминиевый образец зачистить, обезжирить, взвесить (см. ранее) и разместить в электролитической ванне. Режим снятия поляризационной кривой тот же, что и для меди. Полировку алюминия производить при значении анодного потенциала в интервале 1.3...1.5 В по отношению к медному электроду сравнения. Длительность электрополировки 3...5 мин. После полировки путем взвешивания определить убыль массы металла. Для электрополировки алюминия используются кислые и щелочные электролиты. Наибольшее применение из кислых электролитов получил раствор, содержащий 82 % (мас.)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1.64 \text{ г/см}^3$ ), 12 % –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1.84 \text{ г/см}^3$ ) и 6 % –  $\text{CrO}_3$ . Полировка производится при температуре 90...100 °С. Катоды изготавливаются из свинца.

### 17.3. Обработка результатов

В процессе снятия поляризационной кривой определяется ток для каждого значения потенциала, указанного ранее. По данным строится зависимость: анодная плотность тока – потенциал анода. Из поляризационной кривой определяется интервал потенциалов, при которых происходит выравнивание поверхности. По убыли массы определяется толщина снятого слоя металла по формуле

$$\delta = \frac{\Delta m}{dS},$$

где  $\Delta m$  – изменение массы анода в процессе травления или полировки, г;  $\delta$  – плотность металла,  $\text{г/см}^3$ ;  $S$  – полированная площадь поверхности,  $\text{см}^2$ .

#### **17.4. Требования к отчету**

В отчете должны быть приведены схема установки для полирования, таблица значений тока, представленная графически анодная поляризационная кривая с указанием интервала потенциалов травления и полировки, а также рассчитанная толщина съема металла.

#### **Список рекомендуемой литературы**

Глинка Н. Л. Общая химия. М.: Кнорус, 2010.

Коровин Н. В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2003.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### 1. Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

Температура, °С	Давление, Па
5	871.8
6	934.4
7	1001.1
8	1073.1
9	1147.7
10	1227.7
11	1311.7
12	1401.0
13	1497.0
14	1598.3
15	1704.9
16	1816.9
17	1936.6
18	2063.5
19	2196.8
20	2338.1
21	2486.0
22	2643.3
23	2808.6
24	2983.2
25	3167.2
26	3360.5
27	3537.8
28	3779.0
29	4004.3
30	4241.6

**2. Температура кристаллизации сплавов разного состава  
СИСТЕМЫ ОЛОВО—СВИНЕЦ**

Состав сплава, %		Температура кристаллизации, °С	
Олово	Свинец	начала	конца
0	100	327	327
5	95	315	290
10	90	307	260
20	80	285	194
23	77	282	193
30	70	265	183
40	60	244	183
50	50	220	183
64	36	183	183
80	20	215	183
90	10	226	185
100	0	232	232

## Содержание

1.	Химические свойства оксидов и гидроксидов.....	3
2.	Получение кислот, солей и изучение их химических свойств.....	7
3.	Определение молярной массы эквивалентов металла.....	11
4.	Окислительно-восстановительные реакции.....	15
5.	Действие кислот и щелочей на металлы.....	21
6.	Комплексные соединения.....	24
7.	Скорость химических реакций.....	33
8.	Приготовление раствора электролита заданной концентрации...	37
9.	Гидролиз солей.....	42
10.	Потенциометрическое титрование. Определение концентрации растворов.....	50
11.	Термографический анализ.....	54
12.	Электролитическое нанесение металлических покрытий. Определение выхода по току.....	59
13.	Электролиз с разделением каталита и анолита.....	62
14.	Коррозия и защита металлов.....	66
15.	Исследование адсорбции уксусной кислоты на активированном угле из растворов.....	70
16.	Химическое травление и полирование металлов и полупроводников.....	75
17.	Электрохимическое травление и полирование металлов.....	80
	Список рекомендуемой литературы.....	84
	Приложения.....	85

Редактор И. Г. Скачек

---

Подписано в печать 29.12.11. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 5.5.  
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 300 экз. Заказ

---

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»  
197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5