

**Е.В.Чикин**

# **ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

Томск - 2012

Министерство образования и науки Российской Федерации

**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ  
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)**

Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга  
(РЭТЭМ)

**Е. В. Чикин**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие.

Томск-2012

В учебно-методическом пособии приводятся описания лабораторных работ по основным темам курса общей и физической химии – химической термодинамике, химической кинетике и химическом равновесии, фазовым равновесиям, электрохимии, растворам и адсорбции. Каждой лабораторной работе предшествует краткое теоретическое введение, в котором даются основные определения, рассмотрены особенности и свойства веществ и процессов, касающихся соответствующей темы лабораторной работы.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	.....
Введение .....	.....
1. Химическая термодинамика.....	.....
1.1 Термодинамические принципы описания систем и процессов.....	.....
1.2 Контрольные вопросы.....	.....
1.3 Руководство к лабораторной работе «Определение теплового эффекта реакции нейтрализации».....	.....
2. Химическая кинетика. Химическое равновесие.....	.....
2.1 Химическая кинетика.....	.....
2.2 Химическое равновесие.....	.....
2.3 Контрольные вопросы.....	.....
2.4 Руководство к лабораторной работе «Скорость химических реакций. Химическое равновесие».....	.....
3. Фазовые равновесия.....	.....
3.1 Гомогенные и гетерогенные системы.....	.....
3.2 Диаграммы состояния двухкомпонентных систем.....	.....
3.3 Контрольные вопросы.....	.....
3.4 Руководство к лабораторной работе «Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы».....	.....
4. Электрохимические процессы.....	.....
4.1 Окислительно-восстановительные реакции.....	.....
4.2 Гальванические элементы.....	.....
4.3 Электролиз.....	.....
4.4 Коррозия металлов.....	.....
4.5 Контрольные вопросы.....	.....
4.6 Руководство к лабораторным работам «Электролиз» и «Коррозия металлов».....	.....
5. Растворы.....	.....
5.1 Общие понятия о растворах.....	.....
5.2 Концентрация растворов.....	.....
5.3 Растворимость.....	.....
5.4 Энергетика растворимости.....	.....
5.5 Сольваты, гидраты, кристаллогидраты.....	.....
5.6 Перенасыщенные растворы.....	.....
5.7 Контрольные вопросы.....	.....
5.8 Руководство к лабораторной работе «Растворы».....	.....
6. Адсорбция.....	.....
6.1 Типы адсорбционных взаимодействий.....	.....
6.2 Изотермы адсорбции.....	.....
6.3 Особенности адсорбции из растворов.....	.....
6.4 Адсорбция электролитов на поверхности твердого вещества.....	.....
6.5 Контрольные вопросы.....	.....
6.6 Руководство к лабораторной работе «Растворы».....	.....
Рекомендуемая литература.....	.....
Приложения.....	.....

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия является наукой не только теоретической, но в значительной мере и экспериментальной. Поэтому лабораторные работы представляют собой важнейшее звено в изучении химии. Лабораторный практикум направлен на экспериментальное подтверждение теоретических положений курса химии, формирование у студентов учебных и профессиональных знаний, умений и компетенций.

Задачи, поставленные перед студентами при выполнении лабораторных работ, нацелены на:

-обобщение, систематизацию, углубление, закрепление полученных теоретических знаний по химии;

- формирование умений применять полученные знания на практике для реализации единства интеллектуальной и практической деятельности;

- закрепление таких профессионально значимых качеств, как самостоятельность, ответственность, точность, последовательность, творческая инициатива.

Принятые в ТУСУРе учебные планы предполагают фронтальную форму организации студентов на лабораторных занятиях, когда все студенты группы выполняют одновременно одну и ту же работу.

Самостоятельно выполняемые лабораторные работы позволяют студентам в реальной обстановке познакомиться с методиками проведения эксперимента, проследить закономерности химических процессов, исследовать влияние различных факторов на то или иное явление, установить свойства отдельных веществ, их количественные и качественные характеристики. В ходе лабораторных занятий у студентов формируются навыки проведения химического эксперимента, организации рабочего места, сборки и использования несложных приборов, исследовательские умения (наблюдение, сравнение, анализ, установление зависимостей, формулирование выводов и обобщений, оформление результатов), соблюдение техники безопасности.

Большая часть специальностей, направлений и профилей подготовки студентов в ТУСУРе связано с изучением особенностей и характеристик материалов и компонентов электронной техники, технологий производства радиоэлектронных и электронно-вычислительных систем, включая технологию производства интегральных микросхем и нанотехнологию. Поэтому важной особенностью является включение в курс общей химии ряда вопросов физической химии, которые в большинстве случаев представляют собой основу многих технологических процессов производства материалов, компонентов и структур электронной техники.

Пособие состоит из шести основных разделов: химическая термодинамика, химическая кинетика и химическое равновесие, фазовые равновесия, электрохимические процессы, растворы, адсорбция. Каждый раздел начинается теоретическим введением для объяснения основных понятий и особенностей, касающихся темы данной лабораторной работы. Эта вводная часть, не заменяя, конечно, углубленную проработку теоретического материала по учебнику, позволяет в то же время более четко и конкретно представить место и роль того или иного лабораторного эксперимента (опыта) в теоретической канве данного

раздела курса химии. После теоретического введения в каждом разделе приводится перечень контрольных вопросов для самопроверки усвоенного материала.

Лабораторный практикум рассчитан на самостоятельную работу студентов. В связи с этим в нем подробно описана техника проведения лабораторных опытов, методика обработки и анализа результатов измерений, связь экспериментально полученных результатов с теоретическим материалом.

В качестве базового учебника по химии для теоретической подготовки к лабораторным работам, можно воспользоваться следующим учебным пособием: Чикин Е.В.,Химия: Учебное пособие – Томск: ТУСУР, 2005. Кроме того можно использовать учебники, указанные в списке рекомендованной литературы, помещенном к концу настоящего учебно-методического пособия.

## **ВВЕДЕНИЕ**

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

Основной задачей лабораторных занятий является более глубокое усвоение законов и теоретических положений химии, закрепление в памяти фактического материала и приобретение навыков в самостоятельном проведении эксперимента.

При работе в химической лаборатории студент должен соблюдать следующие правила:

1. Перед каждой лабораторной работой следует изучить относящийся к этой работе теоретический материал, прочесть полное описание порядка выполнения работы и уяснить технику ее выполнения.
2. При выполнении работы необходимо точно соблюдать порядок и последовательность проведения опытов, указанных в руководстве.
3. Все лабораторные работы проводятся индивидуально, либо в составе подгруппы из 2-3 студентов.
4. При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать следующие **меры предосторожности**:
  - а) все опыты с ядовитыми или неприятно пахнущими веществами проводить в вытяжном шкафу (под тягой!);
  - б) осторожно обращаться с огнеопасными веществами, концентрированными кислотами, щелочами и другими опасными веществами;
  - в) при нагревании пробирки обязательно пользоваться специальным держателем; нагревая пробирку с жидкостью, нельзя держать ее отверстием к себе или к работающему рядом, так как при вскипании жидкости может произойти ее разбрызгивание;
  - г) при испытании газов на запах не подносить пробирку, в которой он выделяется, к носу, а ощущать запах издали, направляя его струю движением руки от пробирки к себе;
  - д) при приготовлении растворов из концентрированных кислот следует кислоту влиять в воду, но не наоборот! Особенно осторожным надо быть при разбавлении концентрированной серной кислоты;
  - е) использованные в опытах кислоты следует выливать не в раковину, а в специальные банки, стоящие в вытяжном шкафу
  - ж) наливать или переливать жидкие реактивы следует над специальным лотком; при случайном пролитии жидких реактивов на стол (мимо лотка) следует, используя резиновую перчатку и влажную тряпку, вытереть пролитую жидкость, сполоснуть тряпку водой из-под крана и вытереть стол насухо;
  - з) взятую в избытке жидкость не разрешается выливать обратно в склянку, чтобы не загрязнять реактив; твердые вещества из банок следует брать ложечкой или шпателем.
5. В процессе работы рабочее место следует содержать в порядке и чистоте, после окончания работы его необходимо тщательно убрать, использованную лабораторную посуду вымыть и сложить в лоток.

При работе в химической лаборатории особое внимание следует обратить на меры безопасности, а в случае пореза рук стеклом, ожогов горячими предметами и концентрированными кислотами и щелочами нужно немедленно оказать первую медицинскую помощь.

### **Меры оказания первой медицинской помощи**

1. При ранении стеклом нужно убедиться в отсутствии в ранке стекла, затем быстро обтереть кожу вокруг ранки ватой, смоченной спиртом, смазать йодом и забинтовать пораненное место.
2. При термических ожогах рекомендуется обожженное место присыпать двууглекислой (питьевой) содой и приложить бинт, смоченный водой. Можно на обожженное место наложить компресс из концентрированного раствора перманганата калия или смазать мазью от ожогов.
3. При попадании на лицо или руки брызг кислот или щелочей нужно немедленно облить пораженное место большим количеством воды (мыть под краном), а затем:
  - а) при ожоге кислотами промыть 2%-ным раствором питьевой соды или слабым раствором нашатырного спирта;
  - б) при ожоге щелочами промыть 1%-ным раствором уксусной или лимонной кислоты.
4. При попадании кислоты или щелочи в глаз необходимо промыть глаз большим количеством воды, а затем:
  - а) при попадании кислоты промыть разбавленным раствором питьевой соды;
  - б) при попадании щелочи промыть слабым раствором борной кислоты.

### **Отчет по лабораторной работе**

В процессе выполнения лабораторной работы студенты оформляют отчет по лабораторной работе. Обязательным условием допуска каждого студента к выполнению лабораторной работы является наличие заченного отчета по предыдущей работе и проверка теоретической подготовки к текущей лабораторной работе. Отчет может быть оформлен в рукописном виде и должен быть скреплен в виде документа. Основными элементами отчета являются:

1. Титульный лист, содержащий название вуза, кафедры, название и номер лабораторной работы, наименование дисциплины, по которой выполнена работа, номер группы, фамилии студентов, входящих в подгруппу, дату исполнения, фамилию преподавателя, год.
2. Основная часть, к которой относятся:
  - а) цель работы;
  - б) перечень приборов и материалов, рисунок (схема) используемого в работе лабораторного оборудования;
  - в) порядок выполнения работы (с указанием конкретных действий);
  - г) результаты работы (наблюдаемые явления, уравнения химических реакций, расчеты, схемы, графики, таблицы);

д) анализ результатов (выявление характерных закономерностей, сопоставление результатов опыта с тем, что должно было получиться согласно теоретическим представлениям, попытки объяснить наблюдаемые расхождения).

### 3. Выводы по работе.

Подобная структура отчета может быть распространена как на всю лабораторную работу в целом, так и на отдельные опыты, если при выполнении работы таких опытов будет достаточно много. В таком случае выводы делаются по каждому опыту в отдельности.

В конце лабораторного занятия каждый студент в составе подгруппы защищает свой отчет перед преподавателем. При защите преподаватель задает студентам вопросы по связи полученных в ходе лабораторной работы результатов с известными теоретическими положениями, законами, свойствами и особенностями исследуемых веществ и процессов. При необходимости, в процессе защиты возможна демонстрация преподавателю отдельных элементов хода лабораторной работы или полученного результата.

# 1. Химическая термодинамика

## 1.1. Термодинамические принципы описания систем и процессов

### Энтальпия.

Согласно первому закону термодинамики количество теплоты, переданное системе ( $Q$ ), расходуется на изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) и на совершение работы ( $A$ ).

$$Q = \Delta U + A$$

Во время химических процессов часто единственным видом работы является работа против сил внешнего давления (работа по расширению газа при постоянном давлении)  $A = p\Delta V$ . Таким образом, для изобарного процесса ( $p = const$ ):

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Для изохорного процесса ( $V = const$ ), если отсутствуют все виды работы ( $A = 0$ ):

$$Q_v = \Delta U$$

Для характеристики изобарного процесса используют термодинамическую функцию, называемую энталпией  $H = U + pV$ . Количество тепла, переданное системе или отнятое от нее при постоянном давлении, численно равно изменению энталпии  $Q_p = \Delta H$ .

**Тепловым эффектом** химической реакции называют количество тепла, поглощаемого или выделяемого в процессе химической реакции. Для **экзотермической** реакции (выделение тепла системой)  $\Delta H < 0$ , для **эндотермической** (поглощение тепла)  $\Delta H > 0$ .

Условия при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях ( $p = 101,325 \text{ кПа}$ ), называются **стандартными условиями** протекания реакции. Стандартная энталпия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ называется **стандартной энталпиией образования** этого вещества ( $\Delta H^0$ ,  $\text{кДж/моль}$ ), энталпия образования простых веществ принимается равной нулю.

Химические уравнения, в которых указаны изменения энталпии (тепловые эффекты реакций), называются **термохимическими**.

Основным законом термохимии является **закон Гесса**: *тепловой эффект химической реакции (т.е. изменение энталпии системы) зависит только от начального и конечного состояния (энталпии) участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий (пути протекания) процесса.*

Из закона Гесса вытекают два важных следствия:

**Следствие 1.** Тепловой эффект химической реакции равен сумме энталпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энталпий образования исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов (число молей участвующих в реакции веществ).

### Пример 1.

Определить тепловой эффект реакции:  $2Mg(\text{к}) + CO_2(\text{г}) = 2MgO(\text{к}) + C$  (графит), если известно, что стандартные энталпии образования  $CO_2$  и  $MgO$  равны соответственно -393,5 и -601,8 кДж/моль, теплота образования  $Mg$  и  $C$  (графит) равны 0 (простые вещества).

**Решение:**

$$\Delta H^0 = 2\Delta H^0_{MgO} - \Delta H^0_{CO_2} = 2(-601,8) + 393,5 = -810 \text{ кДж}$$

**Следствие 2.** Если известны тепловые эффекты ряда реакций, то можно определить тепловой эффект другой реакции, в которую входят вещества и соединения, входящие в уравнения, для которых тепловой эффект известен. При этом с термохимическими уравнениями можно производить самые различные арифметические действия (сложение, вычитание, умножение, деление), как с алгебраическими уравнениями.

### Пример 2.

Вычислить тепловой эффект реакции образования  $N_2O(\text{г})$ , если известны тепловые эффекты следующих реакций:

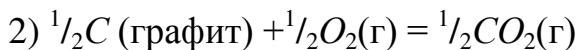
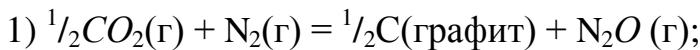
- 1)  $C(\text{графит}) + 2N_2O(\text{г}) = CO_2 + 2N_2(\text{г}), \quad \Delta H^0_1 = -557,5 \text{ кДж};$
- 2)  $C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}), \quad \Delta H^0_2 = -393,5 \text{ кДж}.$

### Решение:

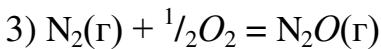
Запишем термохимическое уравнение образования  $N_2O$  из простых веществ:



Уравнение (3) можно получить из уравнений (1) и (2), если обе части уравнения (1) умножить на  $(-\frac{1}{2})$ , а обе части уравнения (2) умножить на  $(\frac{1}{2})$ , а затем сложить левые и правые части уравнений и сократить одинаковые элементы в обеих частях уравнения:



После указанных преобразований получим:



Для определения  $\Delta H^0_3$  аналогичные действия проведем с тепловыми эффектами обоих уравнений:

$$\Delta H^0_3 = -\frac{1}{2}\Delta H^0_1 + \frac{1}{2}\Delta H^0_2 = \frac{1}{2} \cdot 557,5 - \frac{1}{2} \cdot 393,5 = 82,0 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (при постоянном давлении или объеме) определяется *уравнением Кирхгофа*:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \text{ где}$$

$\Delta H_T^0$  - тепловой эффект при данной температуре,

$\Delta H_{298}^0$  - тепловой эффект при  $T = 298 K$ .

$\Delta C_p$  для условного уравнения реакции:  $aA + bB = cC + dD$  определяется так:

$$\Delta C_p = [cC_{p(C)} + dC_{p(D)}] - [aC_{p(A)} + bC_{p(B)}], \text{ где}$$

$C_{p(A)}, C_{p(B)}, C_{p(C)}, C_{p(D)}$  – значения мольных теплоемкостей для веществ;

$A, B, C, D; a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты для этих веществ.

### Теплоемкость.

Количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества вещества на единицу температуры, называется **теплоемкостью**. Различают удельную, мольную, истинную, среднюю теплоемкость.

**Удельная теплоемкость** определяется количеством теплоты, необходимым для нагрева 1 г вещества на 1 K.

**Мольная теплоемкость** определяется количеством теплоты, необходимым для нагрева 1 моля вещества на 1 K.

**Средняя теплоемкость** – количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества вещества от  $T_1$  до  $T_2$ .

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

**Истинная теплоемкость** определяется выражением:  $C_{ucm} = \frac{dQ}{dT}$ ,

где  $dQ$ ,  $dT$  соответственно бесконечно малые приращения теплоты и температуры.

Связь между средней и истинной теплоемкостью определяется выражением:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_{ucm} dT$$

Различают теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  и при постоянном объеме  $C_v$ .

Поскольку при  $p = \text{const}$   $Q_p = \Delta H$ , а при  $V = \text{const}$   $Q_v = \Delta U$

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p \quad C_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v$$

Связь между  $C_p$  и  $C_v$  определяется выражением:

$$C_p - C_v = R, \text{ где}$$

$R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$  (универсальная газовая постоянная).

### Энтропия.

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (или энталпийей)  $\Delta H < 0$  и 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т.е. (максимального числа микросостояний частиц системы).

Мерой вероятности состояния системы называют **энтропией** S:

$$S = R \ln W,$$

где R – универсальная газовая постоянная;

$W$  – термодинамическая вероятность, определяемая как число микросостояний, входящих в систему (число параметров положения и скорости каждой частицы системы), характеризующих данное макросостояние (температуру, объем, давление).

Энтропия является мерой хаотичности (разупорядоченности) системы и возрастает при переходе вещества из кристаллического в жидкое, а из жидкого в газообразное состояние, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего в газообразном состоянии ( $\Delta S > 0$ ).

Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ).

### Пример 3.

Не производя вычислений, определить знак изменения энтропии в следующих реакциях:

- 1)  $NH_4NO_3(s) = N_2O(g) + 2H_2O(g)$ ;
- 2)  $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$ ;
- 3)  $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$ .

#### Решение.

В реакции (1) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 3 моля газов, следовательно,  $\Delta S > 0$ . В реакциях (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и число молей газообразных веществ, так что  $\Delta S_2 < 0$  и  $\Delta S_3 < 0$ . При этом  $\Delta S_3$  имеет более отрицательное значение, чем  $\Delta S_2$ , так как

$$S_{H_2O(l)} < S_{H_2O(g)}$$

Изменение энтропии при фазовых переходах определяется:

при плавлении -  $\Delta S = \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}}$ , при испарении -  $\Delta S = \frac{\Delta H_{ucn}}{T_{ucn}}$ , где

$\Delta H_{nl}$  и  $\Delta H_{ucn}$  соответственно удельные теплоты плавления и испарения.

При нагревании изменение энтропии определяется через удельную теплоемкость по формуле:  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$  (для 1 моля вещества).

При увеличении объема газа при постоянной температуре энтропия возрастает  $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ , где  $V_2 > V_1$ , а при увеличении давления уменьшается

$$\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Если происходит одновременное повышение температуры и возрастание объема, рост энтропии для 1 моля вещества определяется по формуле:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

При смешении двух газов, находящихся при одинаковых давлениях и температуре:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – число молей;

$V_1$  и  $V_2$  – объемы соответственно первого и второго газов.

Стандартные значения энтропий различных веществ и соединений  $S_{298}^0$  даются в справочных таблицах. Размерность энтропии  $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

Для энтропии справедливо утверждение, аналогичное рассмотренному выше первому следствию закона Гесса для  $\Delta H$ : изменение энтропии системы в результате химической реакции ( $\Delta S$ ) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ, с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов.

## Второй закон термодинамики

В изолированных системах ( $Q = 0, A = 0, U = \text{const}$ ) самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии системы, т.е.  $\Delta S > 0$ . Самопроизвольный процесс заканчивается при достижении максимальной при данных условиях энтропии, т.е. при  $\Delta S = 0$ .

## Энергия Гиббса

Движущей силой процесса, протекающего при постоянных давлении и температуре может быть либо стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией, т.е. выделить теплоту в окружающую среду ( $\Delta H < 0$ ), либо

стремление системы перейти в состояние с наибольшей термодинамической вероятностью, т.е. увеличить энтропию ( $\Delta S > 0$ ).

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обоих упомянутых факторов ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ) на направление протекания химических процессов, служит **энергия Гиббса**, связанная с энталпией и энтропией соотношением:

$$G = H - TS.$$

Для изобарно-изотермических процессов изменение энергии Гиббса равно  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Энергию Гиббса образования вещества относят к 1 молю вещества и обычно выражают в  $\text{кДж/моль}$ ; при этом  $\Delta G^0$  образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю.

Критерием самопроизвольности протекания процесса при любых условиях является уменьшение энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Самопроизвольный процесс протекает до тех пор, пока система не достигнет минимального значения энергии Гиббса ( $G_{\min}$ ). После этого система находится в состоянии термодинамического равновесия ( $\Delta G = 0$ ).

В состоянии равновесия состав реакционной смеси, например, в системе  $A \rightleftharpoons B$  определяется концентрациями газообразных или растворенных веществ  $A$  и  $B$ . Концентрации этих веществ в условиях, когда система находится в равновесии, называется **равновесными концентрациями**. Соотношение концентраций  $C_B/C_A$  выражается константой равновесия:

$$K_C = \frac{C_B}{C_A}.$$

Если реагенты  $A$  и  $B$  газообразные, то константу равновесия можно выразить через соотношение равновесных парциальных давлений газов:

$$K_p = \frac{P_B}{P_A}$$

$p_A$  и  $p_B$  – парциальные давления газообразных веществ  $A$  и  $B$ .

Парциальное давление – давление компонента газовой смеси, которое он имел бы при предоставлении ему объема, занимаемого всей смесью газов.

Константа равновесия  $K_p$  связана со стандартной энергией Гиббса реакции простым соотношением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p . \backslash$$

## 1.2 Контрольные вопросы

1. Что называют тепловыми эффектами реакции? В каких случаях уравнения химических реакций называют термохимическими?
2. Какие условия состояния системы принимают в термодинамике в качестве стандартных?
3. Что такое энталпия системы?
4. При каких условиях изменение энталпии  $\Delta H$  равно теплоте, получаемой из окружающей среды?
5. Зависит ли изменение энталпии от температуры?
6. Дать формулировку закона Гесса.
7. Назвать следствия, вытекающие из закона Гесса.
8. Что такое энтропия системы ?
9. Как формулируется второй закон термодинамики?
10. От чего зависит энтропия системы ?
11. Чему равна энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле ?
12. Как изменяется энтропия при испарении, конденсации, увеличении давления, фазовых переходах ?
13. Что называется энергией Гиббса ?
14. Каково условие возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса ?
15. При каком соотношении  $\Delta U$  и  $T\Delta S$  а) система находится в равновесии, б) химический процесс направлен в сторону экзотермической или эндотермической реакций ?
16. Возможно ли самопроизвольное протекание эндотермической реакции а) при  $\Delta S > 0$ , б) при  $\Delta S < 0$ .
17. Чем определяется предел самопроизвольного процесса и каково условие термодинамического равновесия системы ?

## 1.3 РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ “ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ”

**Цель работы:** Определить изменение энталпии системы (тепловой эффект) реакции нейтрализации. Доказать справедливость закона Гесса при проведении реакции нейтрализации в одну и две стадии.

**Приборы и реагенты:** калориметр, мерные цилиндры, одномолярный раствор серной кислоты (1 М), двумолярный (2 М) раствор едкого натра, секундомер.

Калориметр (рис1) состоит из наружного стакана 1 (конденсаторная банка), закрытого крышкой 2 с осевым отверстием. В отверстие крышки помещается стакан меньшего диаметра 3, в крышке которой помещены воронка 4 и термометр 5.

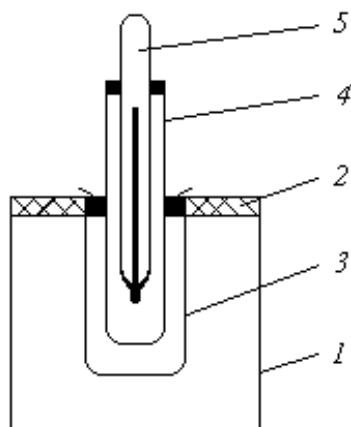


Рисунок 1.1 – Калориметр

При взаимодействии кислоты и основания происходит реакция нейтрализации, в результате которой получаются соль и вода. Реакция сопровождается тепловым эффектом, выделением теплоты, повышением температуры растворов.

### **ОПЫТ 1. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации, проводимой в две стадии.**

#### **Выполнение опыта:**

##### **а) Первая стадия опыта.**

В мерные цилиндры налить: в один – 40 мл раствора серной кислоты, в другой 20 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Налить раствор серной кислоты в стакан 3 через воронку. Определить начальную температуру  $T_1$  раствора кислоты в калориметре. Вылить приготовленный раствор  $\text{NaOH}$  в калориметр через воронку и засечь время. Производить измерение температуры раствора через каждые 5–10 с в течение 2 ÷ 3 минут, затем продолжать замеры температуры через 30 с еще в течение 2 ÷ 3 минут.

Результаты измерений температуры нанести на график, отложив на оси ординат температуру, а на оси абсцисс – время. На рис. 1.2 приведен примерный вид этого графика. Производят экстраполяцию плавного линейного перехода температуры конечного периода к моменту начала реакции (штриховая линия). Эта величина представляет собой  $T_k$  – конечную температуру процесса с учетом теплообмена калориметра с окружающей средой.

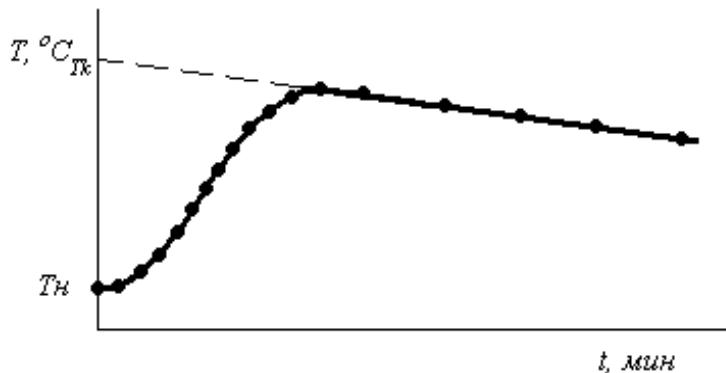


Рисунок 2 – График изменения температуры от времени

Таким образом определяется необходимая для расчетов величина изменения температуры  $\Delta T_k = T_k - T_h$ .

На данной стадии опыта концентрации и объемы растворов кислоты и основания подобраны так, чтобы на 1 Моль кислоты приходился 1 Моль основания. Реакция протекает по уравнению:



В результате реакции получается кислая соль и вода (по 1 молю).

б) Вторая стадия опыта.

В мерный цилиндр налить еще 20 мл раствора **NaOH**, а затем перелить в калориметр, предварительно доводя температуру раствора в калориметре до температуры раствора **NaOH** (до комнатной температуры). Засечь время и снять зависимость температуры от времени процесса. Реакция на этой стадии протекает по уравнению:



В результате получается нормальная соль и вода (по 1 молю).

**Задание:**

- Построить графики изменения температуры от времени и определить изменение температуры  $\Delta T$  для обеих стадий реакции нейтрализации.
- Занести результаты опыта в таблицу.

Таблица

Опыт	Объем раствора $V$ , мл		Разность температур $\Delta T$ , °C	Плотность раствора $d$ , г/мл	Удельная теплоемкость $C_{V1}$ Дж/г·К	Тепловой эффект $\Delta H$ , кДж
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NaOH}$				
1	a	40	20	1,031	1,54	
	б	—	20	1,034	1,65	
2	40	40		1,034	1,65	

**ОПЫТ 2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации, проводимой в одну стадию.**

**Выполнение опыта:** Вылить из калориметра раствор, оставшийся от предыдущего опыта и промыть стакан 3 калориметра. В каждый из двух мерных цилиндров налить по 40 мл раствора кислоты и основания. Налить в калориметр раствор кислоты и замерить его начальную температуру. Вылить приготовленный раствор **NaOH** в калориметр и снять зависимость температуры раствора от времени процесса. Концентрации и объемы растворов кислоты и

основания в этом случае подобраны так, что на 1 моль кислоты приходится 2 моля основания, и реакция протекает по уравнению:



В результате реакции образуется 1 моль нормальной соли и 2 моля воды.

**Задание:**

1. Построить график изменения температуры от времени и определить изменение температуры  $\Delta T$  для данного опыта.

2. Занести результаты опыта 2 в таблицу.

3. Вычислить тепловой эффект реакции нейтрализации для всех опытов ( $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ) по формуле:

$$\Delta H = V \cdot d \cdot C \cdot \Delta T \cdot 25 \cdot 0,001,$$

где  $V$  – объем полученного раствора соли, мл;

$d$  – плотность данного раствора, г/мл;

$C$  – удельная теплоемкость раствора, дж/(г·К);

$\Delta T$  – соответствующая разность температур до реакции и после реакции,  $^{\circ}\text{C}$ ; 25 – коэффициент пересчета теплоты реакции на один литр щелочи, взятой для нейтрализации кислоты; 0,001 – коэффициент пересчета (Дж в кДж).

4. Вычислить суммарную теплоту  $\Delta H_1 + \Delta H_2$  реакции нейтрализации.

5. Сравнить значение суммарной теплоты реакции  $\Delta H_1 + \Delta H_2$  со значением  $\Delta H_3$  и сделать соответствующие выводы.

6. Вычислить относительную ошибку определения теплоты реакции по формуле

$$K_{\text{ош}} = \frac{\Delta H_3 - (\Delta H_1 + \Delta H_2)}{\Delta H_3} \cdot 100\%.$$

7. Провести анализ результатов и сделать выводы о справедливости закона Гесса.

## 2 Химическая кинетика. Химическое равновесие

### 2.1 Химическая кинетика

Химическая кинетика изучает механизм химических реакций и факторы, влияющие на скорость их протекания.

Реакции могут быть *гомогенными* и *гетерогенными*. Гомогенные реакции протекают в однородной среде (например, в газовой среде или жидким растворе). Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде – между веществами, которые находятся в разных фазах (твердой и жидкой, газовой и жидкой, двумя твердыми и т.д.). Таким образом, гомогенные реакции происходят равномерно во всем объеме, заполненном реагентами, гетерогенные – только на некоторых граничных поверхностях, на границе раздела фаз.

*Скоростью химической реакции* называется число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (в случае гомогенной реакции). Скорость реакции обычно характеризуют изменением концентрации какого-либо из исходных данных или конечных продуктов реакции в единицу времени. Обычно скорость реакции выражают в *моль/л·с*.

В ходе химических процессов концентрации веществ меняются непрерывно. Поэтому важно знать величину скорости реакции в данный момент времени, т.е. мгновенную скорость реакции. Она выражается производной концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau}.$$

Если скорость реакции оценивается увеличением концентрации одного из продуктов реакции, то производная берется со знаком плюс.

В гетерогенных реакциях мгновенная или истинная скорость определяется выражением  $v = \pm \frac{dC_s}{d\tau}$ , где  $dC_s$  – изменение поверхностной концентрации одного из веществ (газа или жидкости), измеряемой количеством молей этих веществ, приходящихся на единицу реакционной поверхности (*моль/см<sup>2</sup>*).

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации и внешних условий, определяемых температурой, агрегатным состоянием или степенью измельченности (для гетерогенных систем), наличием катализаторов, воздействия электрической, механической энергии, различных излучений.

Зависимость скорости реакций от концентраций реагирующих веществ определяется *законом действия масс*:

*При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Например, для реакции  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$v = K C_A^a \cdot C_B^b,$$

где  $v$  – скорость реакции;

$C_A$  и  $C_B$  – концентрация реагентов  $A$  и  $B$ ;

$a, b$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

$K$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции, зависящей от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, но не зависящий от концентрации участвующих в реакции веществ.

Закон действующих масс справедлив только для наиболее простых по своему механизму взаимодействий, протекающих в газах или в разбавленных растворах и не учитывает наличие веществ в твердой фазе. Например, скорость реакции  $\text{Si}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{SiO}_{2(т)}$  рассчитывается по уравнению:

$$v = K \cdot C_{\text{O}_2},$$

где  $v$  – скорость реакции;

$K$  – константа скорости;

$C_{\text{O}_2}$  – концентрация  $O_2$  в газообразной фазе над реакционной поверхностью.

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа: скорость большинства реакций при повышении температуры на каждые 10 градусов увеличивается в 2÷4 раза.** Математическое выражение этого правила имеет вид:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $v_{T_1}$  и  $v_{T_2}$  – скорости реакции при первоначальной температуре  $T_1$  и конечной температуре  $T_2$ ;

$\gamma$  – температурный коэффициент скорости, значение которого в зависимости от реагирующих веществ имеет значение от 2 до 4.

Функциональная зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется **уравнением Аррениуса:**

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;

$E_A$  – энергия активации реакции;

$T$  – температура;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

**Энергия активации** реакции определяется как энергетический барьер между взаимодействующими молекулами, который в свою очередь зависит от природы реагирующих веществ

Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. Таким образом энергия активации – это та дополнительная энергия, которой должны обладать частицы для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления сил отталкивания между электронными оболочками при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ.

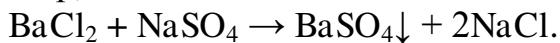
Предэкспоненциальный множитель  $A$  в уравнении Аррениуса можно рассматривать как константу скорости химической реакции при  $E_A=0$ , т.е. в случае, когда все молекулы в системе реакционноспособны и все соударения молекул – эффективны.

При повышении температуры возрастает средняя кинетическая энергия молекул, увеличивается число молекул с энергией, большей энергии активации и, следовательно, увеличивается число химически взаимодействующих молекул.

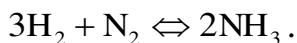
Снизить энергию активации и повысить скорость химической реакции возможно также при использовании катализаторов. При введении катализатора химический процесс усложняется, разбивается на несколько стадий, каждая из которых имеет более низкую энергию активации, чем стадии процесса в отсутствии катализатора.

## 2.2 Химическое равновесие

Если при химическом взаимодействии хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, реакцию считают **необратимой**, протекающей до конца. К необратимым реакциям принято относить взаимодействия между веществами, в результате которых образуются осадки, газы и малодиссоциирующие вещества. Например,



Многие химические реакции протекают **обратимо**. Их особенность состоит в том, что они идут не до конца, в системе всегда остается (в большем или меньшем количестве) каждое из исходных веществ. Например:



Реакцию, протекающую в правую сторону ( $\rightarrow$ ) называют прямой; а в левую ( $\leftarrow$ ) – обратной. Если в системе скорость прямой реакции  $v_{\rightarrow}$  равна скорости обратной реакции  $v_{\leftarrow}$ , состояние системы называют **химическим равновесием**. Таким образом, кинетическим условием химического равновесия является равенство:  $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$

Согласно закону действующих масс скорости прямой и обратной реакций для системы, находящейся в равновесии, будут равны:

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}, \\ v_{\rightarrow} = K_1 C_A^a \cdot C_B^b, \quad v_{\leftarrow} = K_2 C_C^c \cdot C_D^d,$$

где  $K_1, K_2$  – константы скорости для прямой и обратной реакций;

$C_A, C_B, C_C, C_D$  – равновесные концентрации соответственно веществ  $A, B, C, D$ .

В состоянии химического равновесия  $K_1 C_A^a \cdot C_B^b = K_2 C_C^c \cdot C_D^d$  величина, равная отношению констант прямой и обратной скоростей  $K_c = \frac{K_1}{K_2}$  называется константой равновесия. Она может быть представлена через равновесные концентрации  $K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$ .

Это выражение является математической записью закона действия масс для обратимой реакции.

Химическое равновесие, отвечающее равенству скоростей прямой и обратной реакций ( $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$ ), является наиболее устойчивым состоянием системы при заданных условиях и остается неизменным до тех пор, пока сохраняются постоянными параметры, при которых равновесие установилось. При изменении условий равновесие нарушается и смещается в правую или левую сторону. Через некоторое время система вновь становится равновесной, т.е. она переходит из одного равновесного состояния в другое. Если при изменении внешних условий химическое равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится

больше скорости обратной реакции ( $\vec{v} > \vec{v}$ ), то равновесие смещается вправо. Если же равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной реакции ( $\vec{v} < \vec{v}$ ), то равновесие смещается влево. Направление смещения равновесия в общем случае определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.*

Смещение равновесия может быть вызвано изменением температуры, концентрации одного из реагентов, давления.

При повышении температуры увеличивается константа равновесия эндотермического процесса ( $\Delta H > 0$ ). Это значит, что при этом равновесие смещается вправо тогда, когда прямая реакция идет с поглощением теплоты. Именно в этом проявляется противодействие системы оказанному извне воздействию (повышению температуры). Наоборот, константа равновесия экзотермического процесса ( $\Delta H < 0$ ) при повышении температуры уменьшается. Это значит, что при повышении температуры равновесие экзотермической реакции смещается влево, т.е. в сторону поглощения теплоты и уменьшения температуры.

Смещение равновесия может быть вызвано изменением концентрации одного из компонентов; добавлением вещества в равновесную систему или выводом его из системы. По принципу Ле Шателье при изменении концентрации одного из компонентов системы равновесие меняется в сторону, компенсирующую изменение, т.е. при увеличении концентрации одного из исходных веществ – в правую сторону, а при увеличении концентрации одного из продуктов реакции – в левую.

В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего количества молей газообразных веществ в газовой смеси и, соответственно, в сторону уменьшения давления в системе. Например, при повышении давления в системе  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  равновесие будет смещаться вправо, в сторону меньшего числа молей газообразующих веществ. Наоборот, при внешнем воздействии, вызывающем понижение давления, равновесие смещается влево в сторону образования большего количества молей газа, что противодействует внешнему воздействию и вызывает увеличение давления в системе.

## 2.3 Контрольные вопросы

1. Что такое скорость химической реакции, в каких единицах она измеряется?
2. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
3. Сформулировать закон зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ?
4. Каков физический смысл константы скорости, от чего она зависит?
5. Как формулируется правило Вант Гоффа ?
6. Что показывает температурный коэффициент скорости?
7. Почему скорость химической реакции возрастает с повышением температуры? Объяснить сущность уравнения Аррениуса.

8. Как изменяется скорость химической реакции при уменьшении энергии активации? Отчего зависит энергия активации?
9. Что называется химическим равновесием?
10. Что такое константа равновесия?
11. Каким внешним воздействием можно сместить химическое равновесие? В каком направлении смещается равновесие при изменении температуры, концентрации, давления?
12. Как формируется принцип Ле-Шателье ?

## **2.4 РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ «СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»**

**Цель работы:** установить зависимость скорости реакции от влияния различного рода факторов.

### **ОПЫТ 1. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.**

#### **Взаимодействие хлороводородной кислоты с различными металлами.**

**Реактивы:** гранулированные цинк и олово, одномолярный раствор хлороводородной (соляной) кислоты.

**Выполнение опыта:** В две пробирки налить по 1 мл 1М раствора хлороводородной кислоты. В одну из них опустить кусочек гранулированного олова, в другую – такой же по размерам кусочек цинка. Сравнить интенсивность выделения пузырьков газа.

**Задание:** Составить уравнение взаимодействия хлороводородной кислоты с цинком и оловом. Сделать вывод о влиянии природы реагирующих веществ на скорость реакции.

#### **Взаимодействие цинка с различными кислотами.**

**Реактивы:** гранулированный цинк, одномолярные растворы хлороводородной  $HCl$ , серной  $H_2SO_4$ , уксусной  $CH_3COOH$  кислот.

**Выполнение опыта:** Взять три пробирки и налить в них по 1 мл растворов всех кислот одинаковой концентрации: в первую – уксусной, во вторую – хлороводородной, в третью – серной. Во все пробирки внести по одному кусочку гранулированного цинка. Сравнить интенсивность выделения водорода в каждой из пробирок.

**Задание:** Написать уравнения реакций цинка с уксусной, хлороводородной и серной кислотами. Сделать вывод о влиянии природы реагирующих веществ на скорость реакции.

### **ОПЫТ 2 Влияние степени измельчения на скорость реакции.**

#### **Взаимодействие нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и йодида калия $KI$ .**

**Приборы и реагенты:** Сухие кристаллы  $Pb(NO_3)_2$  и  $KI$ , фарфоровая ступка, пестик.

**Выполнение опыта:** В ступку поместить сухие кристаллы  $Pb(NO_3)_2$  и  $KI$  и осторожно их перемешать. Проследить, изменится ли цвет смеси кристаллов солей. Полученную смесь тщательно растереть пестиком. Проследить изменение цвета смеси кристаллов. В смесь добавить несколько капель воды и проследить изменение яркости окраски.

Составить уравнение реакций и ответить на следующие вопросы:

- а) происходит ли реакция при осторожном смешивании солей?
- б) как изменяется интенсивность окраски смеси кристаллов и скорость реакции при тщательном растирании этих веществ?
- в) как и почему изменяется скорость реакции при добавлении в смесь воды?

Сделать выводы по всем стадиям опыта.

### **Взаимодействие карбоната кальция с хлороводородной кислотой.**

**Приборы и реагенты:** пробирки, карбонат кальция (мел, мрамор)  $CaCO_3$  в кусочках и порошке, концентрированный раствор хлороводородной кислоты  $HCl$ .

**Выполнение опыта:** В одну пробирку поместить несколько кусочков  $CaCO_3$ , в другую – порошок  $CaCO_3$ , того же количества. В обе пробирки налить по 5–10 мл кислоты.

Проследить, в какой из пробирок реакция протекает более активно. Составить уравнение реакции и сделать выводы о влиянии степени измельчения твердых веществ на скорость реакций.

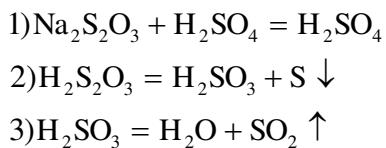
8

### **ОПЫТ 3 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.**

#### **Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой.**

**Приборы и реагенты:** химические стаканчики, пробирки, секундомер, растворы тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  (1:200) и серной кислоты  $H_2SO_4$  (1:200).

**Выполнение опыта:** Провести вначале качественный опыт, для этого в пробирку налить 1 мл раствора тиосульфата натрия и добавить 1–2 капли раствора серной кислоты. Реакция в этом случае протекает последовательно в три этапа:



Первая и третья реакции протекают практически мгновенно, но вторая идет наиболее медленно, является лимитирующей. Именно скоростью второй

реакции определяется скорость всего процесса в целом. Появление свободной серы в ходе этой реакции приводит к образованию голубоватого оттенка (опалесценции) а затем помутнения раствора. Время, проходящее от слияния растворов до заметного помутнения, определяет время всей реакции, а величина, обратная этому времени, дает значение условной скорости реакции.

В три пронумерованных стаканчика (или пробирки) налить раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : в первый—5 мл, во второй—10 мл, в третий—15 мл и затем добавить воду: в первый—10 мл, во второй—5 мл. Таким образом, будут приготовлены три раствора с различной концентрацией. Условная концентрация раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в первом стаканчике будет С, во втором 2С, в третьем 3С.

В три пробирки налить по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать попарно растворы тиосульфата натрия и серной кислоты и затем их слить вместе, отмечая при этом время начала реакции (от момента слияния) до появления голубоватой опалесценции – конца реакции.

### Задание:

1. Результаты опыта занести в таблицу.

№ раствора	Количество раствора, мл			Условная концентрация раствора, $C$	Время протекания реакции, $t, \text{с}$	Условная скорость реакции, $v = \frac{1}{t}, \text{с}^{-1}$
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$			
1	5	5	10	1		
2	5	10	5	2		
3	5	15	-	3		

2. Построить график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, где на оси абсцисс отложить условную концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , на оси ординат – условную скорость реакции.

3. Сделать выводы и ответить на следующие вопросы:

- а) как повышение концентрации влияет на скорость реакции?
- б) сформулировать закон действующих масс и записать его применительно к данной реакции?
- в) соответствует ли характер зависимости  $v = f(C)$  (форма графика) закону действующих масс?
- г) каким должен быть график при реальном выполнении закона действующих масс?

### **ОПЫТ 4 Зависимость скорости реакции от температуры.**

**Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой при различных температурах.**

**Приборы и реактивы:** пробирки, термометр, секундомер, водяная баня, растворы тиосульфата натрия (1:200) и серной кислоты (1:200).

**Выполнение опыта:** В три пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в другие три пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары (тиосульфат натрия – серная кислота).

Поместить первую пару пробирок с термометром в стакан с водой комнатной температуры и через 3–5 минут, когда температура растворов выровняется, записать показания термометра. Слить содержимое пробирок в одну, перемешать полученный раствор встряхиванием и, поместив в стакан с водой, установить время от начала реакции до появления слабой опалесценции.

Добавив в стакан горячую воду из водяной бани, довести температуру воды на 10 °C выше, чем комнатная температура, и поместить в стакан вторую пару пробирок. Выдержать пробирки в воде с заданной температурой не менее 5 минут с тем, чтобы содержимое пробирок приобрело заданную температуру. При этом следует корректировать заданную температуру воды в стакане, постепенно добавляя горячую воду из водяной бани. Слить содержимое обеих пробирок в одну и поместить ее в стакан с заданной температурой. Установить время от начала реакции до появления слабой опалесценции. Проделать аналогичный опыт с третьей парой пробирок, повысив температуру воды еще на 10 °C, т.е. на 20 °C выше комнатной.

### **Задание:**

1. Результаты наблюдений занести в таблицу.

№ опыта	Количество раствора, мл		Темпера- тура опыта, $T, {}^{\circ}\text{C}$	Время протека- ния реакции, с	Условная скорость реакции, $v = \frac{1}{t}, \text{с}^{-1}$	Темпера- турный коэффици- ент скорости реакции, $\gamma$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$				
1	5	5	$T$ комн.	$t_1$	$v_1$	$\gamma_1 = \frac{v_2}{v_1}$ $\gamma = \frac{v_3}{v_2}$
2	5	5		$t_2$	$v_2$	
3	5	5		$t_3$	$v_3$	

2. Построить график зависимости скорости реакции от температуры.
3. Сделать выводы и ответить на следующие вопросы:
  - а) как температура влияет на скорость реакции?
  - б) насколько результаты опытов удовлетворяют правилу Вант-Гоффа?
  - в) соответствует ли характер зависимости  $v = f(T)$  (форма графика) уравнению Аррениуса?
  - г) каким должен быть график при идеальном выполнении зависимости константы скорости реакции от температуры согласно уравнению Аррениуса?

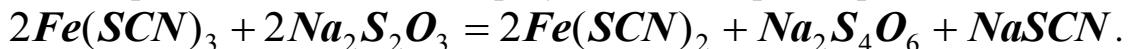
### **ОПЫТ 5. Влияние катализатора на скорость реакции.**

#### **Каталитическое восстановление роданида железа**

**Реактивы:** растворы роданида калия  $KSCN$ , хлорида железа (III)  $FeCl_3$ , сульфата меди  $CuSO_4$ , тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ .

При взаимодействии роданида калия с хлоридом железа (III) образуется малодиссоциированное вещество кроваво-красного цвета – роданид железа (III).

При добавлении тиосульфата натрия происходит восстановление роданида железа (III) до роданида железа (II), в результате чего раствор обесцвечивается:



**Выполнение опыта:** В пробирку налить 10 мл раствора роданида калия и добавить 1 мл раствора хлорида железа  $FeCl_3$ . Образовавшийся раствор роданида железа (III) разлить на две пробирки.

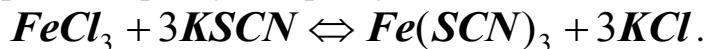
В одну из пробирок внести 0,5 мл раствора сульфата меди (катализатор). Затем в обе пробирки одновременно добавить по 5 мл тиосульфата натрия. Определить время обесцвечивания растворов в каждой пробирке.

**Задание:** Составить уравнение обратной реакции между роданидом калия и хлоридом железа (III). Записать уравнение реакции восстановления роданида железа (III) тиосульфатом натрия. Сделать вывод о влиянии катализатора на скорость реакции.

## ОПЫТ 6. Влияние концентраций реагирующих и образующихся веществ на химическое равновесие.

**Приборы и реактивы:** пробирки, раствор хлорида железа (III)  $FeCl_3$  (0,05Н и насыщенный), роданида калия  $KSCN$  (0,05Н и насыщенный), кристаллический хлорид калия  $KCl$ .

При взаимодействии хлорида железа (III) с роданидом калия протекает обратная реакция с образованием малодиссоцииированного роданида железа (III), имеющего яркую кроваво-красную окраску:



Смещение равновесия легко наблюдать по изменению интенсивности окраски раствора.

**Выполнение опыта:** В пробирку налить по 5 мл 0,05Н хлорида железа (III) и роданида калия. Содержимое разлить на четыре пробирки. В первую внести 3-4 капли насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую такое же количество насыщенного раствора роданида калия, в третью – 2-3 лопатки кристаллического хлорида калия. Содержимое пробирок перемешать стеклянными палочками.

Отметить изменение интенсивности окраски растворов в пробирках по сравнению с содержимым в четвертой пробирке.

**Задание:** Записать уравнение обратимой реакции. На основании принципа Ле-Шателье объяснить влияние концентраций веществ на химическое равновесие.

### 3 Фазовые равновесия

#### 3.1 Гомогенные и гетерогенные системы

**Фазой** называется часть системы, одинаковая во всех точках по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других частей системы поверхностями (границами раздела).

Различают системы одно- и многофазные. Системы, состоящие из одной фазы, называются **гомогенными**, из двух и более фаз – **гетерогенными**. Например, смесь различных газов (воздух) или морская вода (водный раствор множества различных веществ) представляют собой типичные однофазные гомогенные системы. Примером **гетерогенной** системы может служить насыщенный раствор какой-либо соли с присутствием в нем твердых кристаллов этой соли.

Равновесия в гетерогенных системах, связанных с переходом из одной фазы в другую без изменения химического состава, называются **фазовыми**. К их числу можно отнести равновесия в процессе плавления, испарения, конденсации и т.п. Фазовые равновесия, так же как химические равновесия, характеризуются минимальным значением энергии Гиббса системы, отсутствием изменения этой энергии ( $\Delta G = 0$ ) и равенством скоростей прямого и обратного процессов.

Одним из наиболее общих законов гетерогенных (фазовых) равновесий является **правило фаз**, установленное американским физиком Дж.У.Гиббсом. Согласно этому правилу, в равновесной системе число фаз  $\Phi$ , число независимых компонентов  $K_h$ , число степеней свободы  $C$  и число внешних факторов, влияющих на равновесие системы  $n$ , связаны следующим соотношением:

$$C = K_h - \Phi + n.$$

**Число степеней свободы  $C$**  – это число условий (температура, давление, концентрация), произвольное изменение которых в известных пределах не меняет числа и вида фаз системы. Число степеней свободы иногда называют **вариантностью системы**. По числу степеней свободы системы разделяют на инвариантные ( $C = 0$ ), моновариантные ( $C = 1$ ), поливариантные ( $C > 2$ ).

**Компоненты  $K$**  – это отдельные химически однородные вещества, которые входят в систему, могут быть выделены из нее и существовать независимо длительное время.

При рассмотрении фазовых равновесий, когда в системе не происходит химических превращений, понятия «компонент» и «независимый компонент» совпадают, т.е.  $K_h = K$ . Однако, если в системе одновременно с фазовыми превращениями происходит химическая реакция, эти понятия различаются. В общем случае число независимых компонентов  $K_h$  равно общему числу компонентов  $K$  за вычетом числа уравнений независимых реакций, связывающих эти компоненты  $P$ , т.е.  $K_h = K - P$ .

К внешним факторам, влияющих на равновесие системы  $n$  чаще всего относят температуру и давление. Если в системе имеются газы, то оба этих параметра могут оказывать влияние на состояние равновесия, т.е.  $n = 2$ . Если в системе газов нет, то только температура может влиять на равновесие, т.е.  $n = 1$ .

### 3.2 Диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

#### Метод термического анализа.

В двухкомпонентных системах переменными являются, помимо температуры и давления концентрации обоих компонентов. Построение диаграмм, отражающих все эти параметры, очень сложно. Поэтому на практике пользуются более упрощенными плоскими диаграммами, причем независимыми переменными выступают температура и концентрация одного из компонентов при постоянстве давления.

В основе построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем лежит **метод термического анализа**, являющийся одним из частых случаев **физико-химического анализа**, всесторонне развитого и изученного Н.С.Курнаковым. Сущность метода термического анализа состоит в установлении зависимости между изучаемым свойством и составом системы. Чаще всего изучаемым свойством является температура плавления (кристаллизации). При проведении термического анализа строится диаграмма в координатах: температура плавления (кристаллизации) - процентный состав компонентов. Такая диаграмма называется **диаграммой плавкости**.

На практике используются две основные методики термического анализа: визуальный метод и метод кривых охлаждения.

**Визуальный метод** сводится к тому, что прозрачный раствор (расплав) известной концентрации медленно охлаждается. При появлении заметных на глаз первых кристаллов отмечается соответствующая температура. Затем система медленно нагревается и отмечается температура исчезновения кристаллов. При тщательном эксперименте температура появления и исчезновения кристаллов расходятся менее, чем на  $0,1^{\circ}\text{C}$ .

**Метод кривых охлаждения** основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает практически с постоянной скоростью (график зависимости температуры от времени – линейный). Появление в расплаве кристаллов или переход одной кристаллической модификации в другую сопровождается выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется или временно прекращается. Таким образом, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторых превращений. Такие изломы на кривых называются температурными задержками. На рис.3.2 показаны типовые кривые охлаждения.

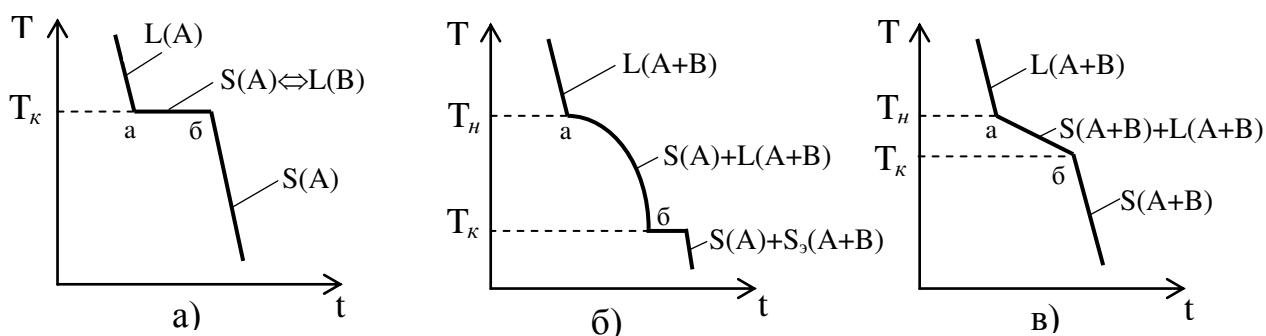


Рис. 3.1 - Кривые охлаждения

а) для чистого вещества (A);

- б) для механической смеси двух веществ ( $A + B$ );  
 в) для твердого раствора двух веществ ( $A + B$ ).

Точки изгиба кривых (а) и (б) соответствуют началу и концу кристаллизации, а  $T_{kp}$ ,  $T_h$  и  $T_k$  – соответственно температурам кристаллизации чистого вещества и температурам начала и конца кристаллизации для механических смесей и твердых растворов.

Построив серию кривых охлаждения для сплавов, имеющих различный процентный состав компонентов, можно с достаточной точностью по изломам кривых определить температуры кристаллизации для различных составов, что позволяет построить диаграмму плавкости системы.

### Диаграмма плавкости двухкомпонентной механической смеси с простой эвтектикой (эвтектическая диаграмма)

Допустим, взяты вещества А и В, неограниченно растворимые в жидком состоянии друг в друге и не образующие соединений друг с другом. Имеется несколько различающихся по составу сплавов (рис. 3.2.а). Кривые охлаждения расплавов разного состава имеют вид линий, изображенных на рис. 3б.

8

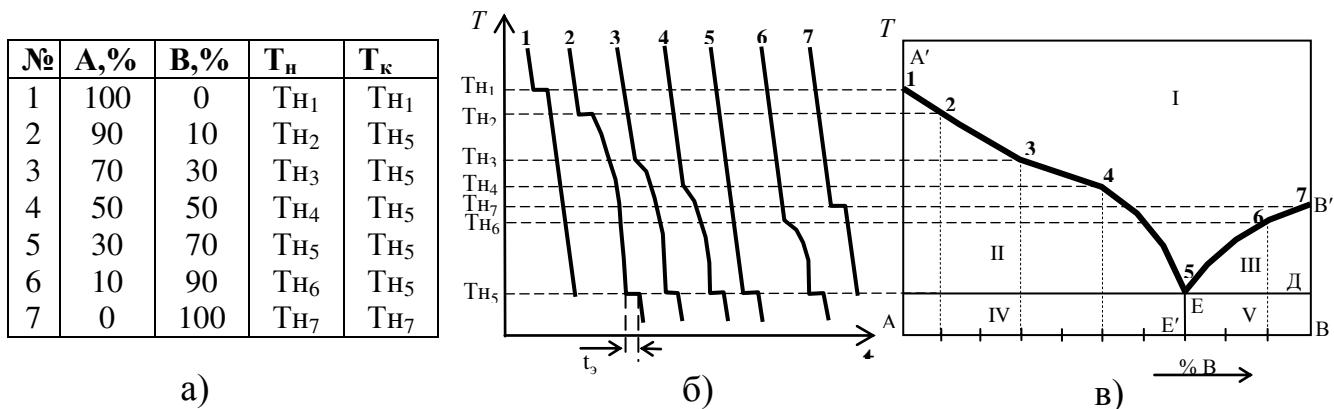


Рисунок 3.2 - Построение диаграммы состояния по кривым охлаждения  
 а) таблица составов; б) кривые охлаждения составов;  
 в) диаграмма состояния.

На кривой охлаждения расплава чистого компонента *A* (кривая 1, Рис.3.2.б) в точке кристаллизации, соответствующей температуре  $T_{H1}$ , возникает горизонтальная площадка, вызванная выделением **скрытой теплоты плавления** при кристаллизации компонента *A*. Расплав состава 2 содержит два компонента ( $A+B$ ). При охлаждении до  $T_{H2}$  он становится насыщенным относительно компонента *A*, и из него выделяются кристаллы вещества *A*. Процесс охлаждения замедляется и появляется излом на кривой 2. Горизонтального участка здесь не получается, т.к. вследствие выделения вещества *A* расплав становится обогащенным веществом *B*, поэтому температура кристаллизации понижается. По мере дальнейшего охлаждения расплава он обогащается веществом *B* и при

температуре  $T_{H5}$  становится насыщенным обоими компонентами  $A$  и  $B$ . Таким образом при этой температуре оба компонента выделяются из расплава одновременно в виде мелких кристаллов чистых твердых фаз до тех пор, пока весь расплав не закристаллизуется. Состав жидкой фазы в процессе кристаллизации меняться не будет, т.е. весь состав (смесь) застывает при постоянной температуре ( $T_{H5}$ ) – кривая охлаждения дает горизонтальный участок, называемый участком **эвтектики**.

**Эвтектика** – это смесь из двух и более компонентов, имеющая определенную характерную структуру и дающая при температуре своего плавления расплав–раствор, насыщенный относительно всех компонентов, входящих в его состав.

Время, в течение которого выпадает эвтектика ( $t_e$ ), называется **эвтектическим временем**, а температура, при которой это происходит, **эвтектической температурой**.

Составы **3** и **4** кристаллизуются аналогичным образом. Однако температура начала кристаллизации для них становится ниже и составляет соответственно  $T_{H3}$  и  $T_{H4}$ . Температура конца кристаллизации соответствует кристаллизации эвтектического состава, т.е. одинакова ( $T_{H5}$ ).

Эвтектический состав **5** кристаллизуется при постоянной температуре  $T_{H5}$  и имеет горизонтальный участок на кривой охлаждения, как и чистые компоненты ( $A$  и  $B$ ), потому что и состав расплава, и состав твердой эвтектики остаются одинаковыми до конца кристаллизации.

В процессе охлаждения расплава (кривая **6**) при температуре  $T_{H6}$  начинается кристаллизация чистого компонента  $B$ . По мере его выделения температура падает, пока не снизится до  $T_{H5}$ , опять отвечающей составу эвтектической смеси. На кривой охлаждения расплава чистого компонента  $B$  (кривая **7**) аналогично кривой **1** в точке кристаллизации соответствующей температуры  $T_{H7}$ , возникает горизонтальная площадка, вызванная выделением тепла при кристаллизации компонента  $B$ .

Определив температуры начала и конца кристаллизации для всех составов, можно построить диаграмму состояния системы (рис. 3.2.в). На диаграмме можно выделить следующие характерные линии, области и точки:

Линия  $A'E$  – линия **ликвидуса** расплава  $L(A+B)$ , насыщенного компонентом  $A$ , т.е.

$$L(A+B) \Leftrightarrow S(A);$$

Линия  $B'E$  – линия **ликвидуса** расплава  $L(A+B)$ , насыщенного компонентом  $B$ , т.е.

$$L(A+B) \Leftrightarrow S(B);$$

Линия  $AA'$  – линия **солидуса** компонента  $A$ ,  $S(A)$ ;

Линия  $BB'$  – линия *солидуса* компонента  $B$ ,  $S(B)$ ;

Линия  $CE$  – линия вымораживания эвтектики,

$$S(A) \Leftrightarrow L_s(A + B); \quad S(A) \Leftrightarrow S_s(A + B);$$

Линия  $DE$  – линия вымораживания эвтектики,

$$S(B) \Leftrightarrow L_s(A + B); \quad S(B) \Leftrightarrow S_s(A + B);$$

Линия  $EE$  – линия чистой эвтектики без примесей  $A$  или  $B$ ,

$$S(A) \Leftrightarrow S(B).$$

Область **I** – область жидкой фазы (расплав компонентов  $A$  и  $B$ ),  $L(A+B)$ .

Область **II** – кристаллы компонента  $A$  в жидким расплаве  $L(A+B)$ ,

$$S(A) + L(A + B).$$

Область **III** – кристаллы компонента  $B$  в жидким расплаве  $L(A+B)$ ,

$$S(B) + L(A + B).$$

Область **IV** – кристаллы компонента  $A$  и кристаллы эвтектики

$$S(A) = S_s(A + B).$$

Область **V** – кристаллы компонента  $B$  и кристаллы эвтектики

$$S(B) = S_s(A + B).$$

Точка  $A$  – точка кристаллизации чистого компонента  $A$ ,  $L(A) \Leftrightarrow S(A)$ .

Точка  $B$  – точка кристаллизации чистого компонента  $B$ ,  $L(B) \Leftrightarrow S(B)$ .

Точка  $E$  – точка эвтектики, в равновесии находятся три фазы:

$$S(A) \Leftrightarrow L_s(A + B) \Leftrightarrow S(B).$$

Особенностью диаграммы является то, что области **I** и **III** характеризуют переходные состояния из жидкой фазы  $L(A + B)$  в твердые. Для этих областей характерно наличие для расплава любого состава четко различающихся температуры начала и конца кристаллизации. В точке эвтектики такого разрыва температур нет и кристаллизация происходит при одной температуре ( $T_{H5}$ ).

### Правило рычага.

Диаграмма плавности обладает высокой информативностью и позволяет при заданных температуре и исходном составе расплава определять массу и

состав образующихся при этом твердых и жидких фаз. Рассмотрим это на конкретном примере.

### **Задача.**

По данной диаграмме плавности двухкомпонентной системы (A+B) (рис.3.3) определить массу и состав твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении жидкого расплава массой 0,2 кг. до температуры 200 °C. Первоначальный состав расплава: 30% B и 70% A.

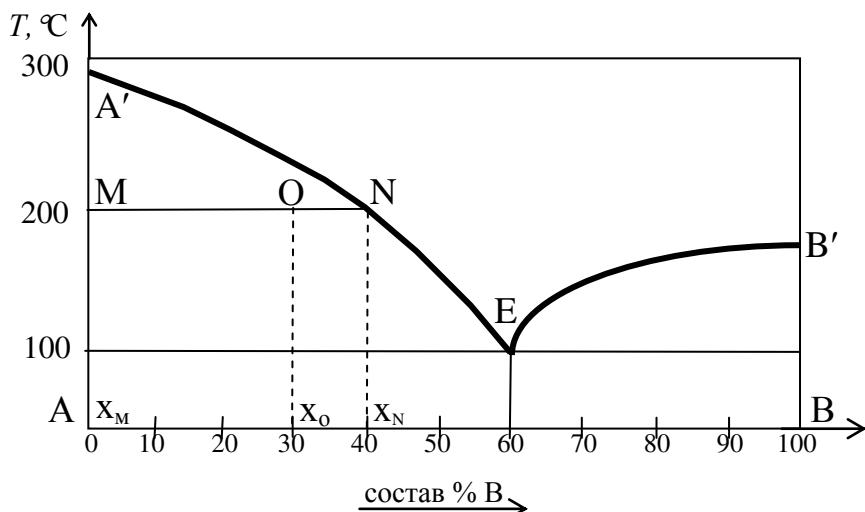


Рис. 3.3 - Диаграмма плавности двухкомпонентной системы (A + B)

### **Решение.**

По заданным температуре и составу строим на диаграмме точку О. Эта точка называется **фигуративной**. Через нее проводим линию, параллельную оси состава. Точки пересечения с линиями солидуса  $AA'$  и ликвидуса  $AE$  обозначаются соответственно точками М и Н. Эти точки называются **точками соответствия**. Отрезок MN носит название **нода**. Точка О делит ноду на два отрезка – MO, отвечающего за твердую фазу (прилегающего к линии солидуса), и NO, отвечающего за жидкую фазу (прилегающего к линии ликвидуса).

**Правило рычага:** масса твердой выкристаллизовавшейся фазы относится к массе всей системы так же, как на диаграмме отрезок ноды, прилегающий к линии ликвидуса (плечо ON), относится к длине всей ноды MN. Аналогично, масса жидкой фазы относится к массе всей системы так же, как на диаграмме отрезок ноды MN, прилегающий к линии солидуса (плечо MO), относится к длине всей ноды. Таким образом, если обозначить массу всей системы –  $m$ , массу твердой фазы  $m_T$ , массу жидкой фазы  $m_{ж}$ , то получим:

$$\frac{m_T}{m} = \frac{NO}{MN} \quad \text{или} \quad \frac{m_{жc}}{m} = \frac{MO}{MN}.$$

По диаграмме определяем :  $MN = x_N - x_M = 40$

$$MO = x_o - x_M = 30$$

$$NO = x_N - x_o = 10$$

Отсюда :  $m_T = m \frac{NO}{MN} = 0,2 \frac{10}{40} = 0,05 \text{ (кг)},$

$$m_{жc} = m \frac{MO}{MN} = 0,2 \frac{30}{40} = 0,15 \text{ (кг)},$$

или, поскольку

$$m = m_T + m_{жc}$$

$$m_{жc} = m - m_T = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ (кг)}.$$

Поскольку figurативная точка  $O$  находится в области, где происходит кристаллизация компонента  $A$ , то выкристаллизовавшаяся фаза будет представлять собой чистый компонент  $A$  (т.е. 100 %  $A$ ). Состав жидкой фазы определяется проекцией точки соответствия на линии ликвидуса ( $N$ ) на ось состава, т.е. 40%  $B$ .

Другая формулировка правила рычага:

*Массы существующих фаз ( $m_T$  и  $m_{жc}$ ) относятся между собой обратно пропорционально отношению отрезков ноды соответствующих фаз ( $S$  и  $L$ ).* Поскольку  $S = MO$ ,  $L = NO$ , то правило рычага выразится следующим соотношением:

$$\frac{m_T}{m_{жc}} = \frac{NO}{MO}, \quad \text{отсюда второй вариант расчета:}$$

$$\frac{m_T}{m - m_T} = \frac{10}{30}; \quad m_T = \frac{m \cdot 10}{40} = \frac{0,2 \cdot 10}{40} = \frac{0,2 \cdot 10}{40} = 0,05 \text{ (кг)}.$$

$$m_{жc} = m - m_T = 0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ (кг)}.$$

## Твердые растворы

**Твердый раствор** – это гомогенная, однофазная, однородная система, состоящая из нескольких различных компонентов, одновременно участвующих в образовании кристалла и равномерно (более или менее) распределенных по его объему.

Существует три структурных типа твердых растворов:

- 1) твердые растворы замещения,
- 2) твердые растворы внедрения,
- 3) твердые растворы вычитания.

### Твердые растворы замещения

Это такие сплавы, в которых атомы растворенного вещества замещают в кристаллической решетке атомы растворителя и равномерно распределяются среди них. Схему образования элементарной ячейки кристаллической решетки твердого раствора замещения можно проследить на рис. 3.4.

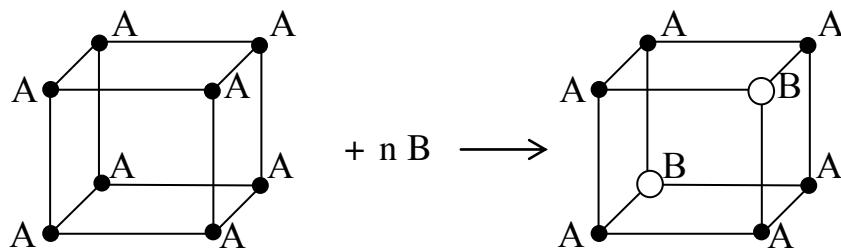


Рис. 3.4 - Схема образования твердого раствора замещения.

А – атомы растворителя, В – атомы растворенного вещества

В твердых растворах замещения возможны самые различные соотношения между процентным содержанием атомов растворителя и растворенного вещества.

Для образования твердых растворов замещения необходимо выполнение следующих условий:

- 1) кристаллические структуры растворенного вещества и растворителя должны быть близкими, т.е. конфигурации кристаллических решеток должны быть примерно одинаковыми (такие вещества называются **изоморфными**);
- 2) размеры атомов или ионов обоих веществ не должны резко отличаться (не более чем на 10 – 15 %);
- 3) Электрохимические свойства сплавляемых веществ должны быть близкими, т.е. сплавляемые элементы должны принадлежать к одной

группе Периодической системы элементов или к смежным родственным группам.

Примеры типичных твердых растворов замещения, это сплавы: Au-Pt, Au – Ag, Bi – Sb, Cu – Ni и др.

### Твердые растворы внедрения

В твердых растворах внедрения атомы растворенного элемента не замещают атомы растворителя в узлах его кристаллической решетки, а располагаются в межатомных промежутках кристаллической решетки (в междуузлиях). (Рис. 3.5).

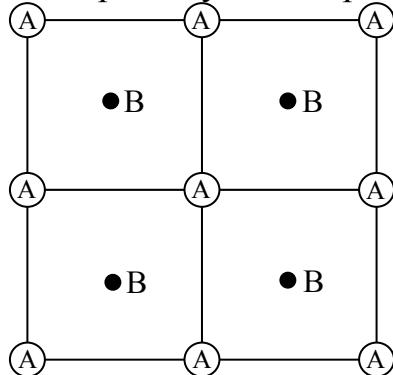


Рис. 3.5 - Схема кристаллической решетки твердого раствора внедрения

А – атомы растворителя, В – атомы растворенного вещества.

Твердые растворы внедрения обычно образуются при растворении элементов с малыми атомными радиусами (например, H, N, C, B) в металлах переходных групп. Важным условием образования твердых растворов внедрения является то, чтобы размеры атомов растворенного вещества были много меньше размеров атомов растворителя, т.е.  $r_A >> r_B$ . Типичным примером твердого расплава внедрения является сталь – сплав, содержащий атомы углерода, внедренные в кристаллическую решетку железа. Независимо от типа все твердые растворы имеют атомарный характер: в кристаллической решетке твердого раствора можно обнаружить лишь атомы, а не молекулы растворенного вещества.

### Твердые растворы вычитания

Ряд бинарных соединений (состоящих из двух элементов, например, ZnS, ZnSe, HgS и др.) могут иметь нарушения стехиометрического состава. Т.е. стехиометрические коэффициенты элементов в соединении могут быть нецелочисленными. Например,  $ZnS_{0.96}$ . Такие нестехиометрические соединения, являющиеся фазами переменного состава, можно рассматривать как твердые растворы вычитания. В структурах нормального бинарного соединения атомы обоих элементов чередуются друг с другом и равномерно распределены по всему объему сплава (рис. 9а). В структурах нестехиометрических соединений атомы одного из элементов соединения «выпадают» из узлов кристаллической решетки, оставляя пустоты или **вакансии** (рис. 9б).



Рис. 3.6 - Схемы кристаллической решетки бинарного соединения ZnS :

а) без нарушения стехиометрии; б) с нарушением стехиометрического состава;

[ ] – вакансия на подрешетке S.

Таким образом, если отклонения от стехиометрии обусловлены недостатком одного из атомов (*A*) в бинарном соединении *AB*, то образуется твердый раствор вычитания, обусловленный наличием вакантных узлов на подрешетке A.

### Диаграмма плавкости твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью.

Неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии обладают изоморфные вещества, имеющие одинаковый тип и общие параметры кристаллической решетки.

При кристаллизации изоморфных смесей образуется лишь одна кристаллическая фаза, состоящая из смешанных кристаллов, содержащих оба компонента –  $S_\alpha(A+B)$ . То есть при кристаллизации не может быть раздельного выпадания кристаллов отдельных компонентов. Каждый выпадающий кристалл содержит оба компонента.

На Рис.3.7 представлена типичная диаграмма твердого раствора замещения с неограниченной растворимостью.

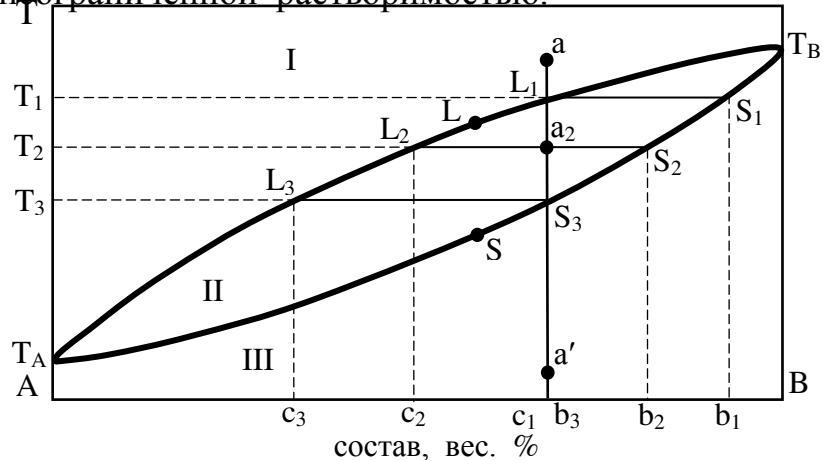


Рис. 3.7 - Диаграмма плавкости твердых растворов замещения с неограниченной растворимостью

Характерной особенностью диаграммы является плавность линий, отсутствие резких пиков и изломов. Линия  $T_A LT_B$  называется линией **ликвидуса**, линия  $T_A ST_B$  - линией **солидуса**. Эти линии разделяют диаграмму на три области.

Область I – характеризует жидкий расплав обоих компонентов  $L(A+B)$ ;

Область II – характеризует переход жидкого расплава в твердый раствор

$$L(A+B) + S_\alpha(A+B) ;$$

Область III – характеризует твердый раствор  $S_\alpha(A+B)$ .

Проследим изменение состояния и состава фаз при охлаждении жидкого расплава определенного состава от точки **a** до точки **a'**. В точке **a** оба компонента находятся в жидком состоянии и образуют расплав  $L(A+B)$ . При охлаждении расплава до температуры  $T_1$  состояние системы характеризуется точкой  $L_1$ , находящейся на линии ликвидуса диаграммы. Здесь начинается кристаллизация, появляются первые кристаллы твердого раствора. Состояние фаз системы будет следующим:  $S_\alpha(A+B) \rightleftharpoons L(A+B)$ . При этом состав кристаллов определяется проекцией точки соответствия  $S_1$  на линии солидуса, т.е. **b<sub>1</sub>**, а состав жидкой фазы определяется проекцией точки соответствия  $L_1$  на линии ликвидуса, т.е. **c<sub>1</sub>** совпадающей с **b<sub>3</sub>**.

При дальнейшем понижении температуры до  $T_2$  состояние системы характеризуется точкой  $\mathbf{a}_2$ . Состояние фаз будет  $S_\alpha(A+B)+L(A+B)$ . Массы твердой и жидкой фаз согласно правилу рычага соотносятся друг к другу обратно пропорционально соотношению отрезков ноды соответствующих фаз, т.е.

$$\frac{m_T}{m_{жc}} = \frac{L_2 a_2}{S_2 a_2}.$$

Состав твердой фазы определяются проекцией точки соответствия  $S_2$ , т.е.  $\mathbf{b}_2$ , а состав жидкой фазы - проекцией точки соответствия  $L_2$ , т.е.  $\mathbf{c}_2$ .

При понижении температуры до  $T_3$  состояние системы характеризуется точкой  $S_3$ , находящейся на линии солидуса. Здесь заканчивается кристаллизация твердого раствора. Состояние фазы системы -  $S_\alpha(A+B)$ . Жидкой фазы при данной температуре практически не остается, а состав твердой фазы определяется проекцией точки  $S_3$  на ось состава, т.е.  $\mathbf{b}_3$ .

При дальнейшем понижении температуры и переходу состояния системы в область III, состав твердого раствора не изменяется.

Таким образом, по мере охлаждения расплава состав выделяющихся кристаллов изменяется от  $b_1$  к  $b_2$  и до  $b_3$ , а состав жидкой фазы изменяется от  $c_1$  к  $c_2$  до  $c_3$ . Это явление получило название **ликвация**. Если охлаждение идет быстро, то образуется механическая смесь кристаллов твердых растворов разного состава. Выровнять концентрации кристаллов твердых растворов возможно путем диффузии при повышенной температуре

### 3.3 КОНРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дать определение гомогенным и гетерогенным системам.
2. Что такое фаза, независимый компонент, число степеней свободы.
3. Как формулируется правило фаз?
4. В чем сущность метода термического анализа?
5. Как по кривым охлаждения определить температуру начала и конца кристаллизации?
6. Что такое эвтектика, эвтектический состав?
7. Как формулируется правило рычага?
8. Что понимается под твердым раствором?
9. Назвать типы твердых растворов, указать их особенности.
10. Какие вещества называют изоморфными?

11. В чем особенности диаграммы твердых растворов с ограниченной растворимостью?

12. Чему равно число степеней свободы при максимальном числе фаз?

### 3.4 РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ «ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ»

**Цель работы:** с использованием метода термического анализа построить диаграмму плавкости двухкомпонентной системы.

**Приборы и реактивы:** семь пронумерованных пробирок с чистыми веществами нафталином ( $C_{10}H_8$ ) и дифениламином ( $(C_6N_5)_2NH$ ) и смесями этих веществ в различных процентных соотношениях, термометры в каждой пробирке, водяная баня, стаканы.

**Выполнение опыта:** каждая подгруппа студентов получает у преподавателя по 1 – 2 пробирки с определенным составом смеси и чистых веществ (процентный состав смесей указан в таблице).

Пробирки помещают в водяную баню и нагревают до расплавления их содержимого. Затем пробирки вынимают из водяной бани и помещают в стакан для медленного охлаждения (Примечание : пробирки с расплавом держать только в вертикальном положении). Визуально определяют температуру появления первых кристаллов. Снова помещают пробирки в водяную баню и нагревают содержимое до температуры на 4 – 5°C выше, чем визуально определенная температура. Снова пробирки вынимают из водяной бани, помещают в стакан и фиксируют температуру через каждые 10 – 30 секунд. Изменение температуры проводится до полной кристаллизации расплава. По полученным экспериментальным данным строятся кривые охлаждения для каждой пробирки. Пример построенной кривой охлаждения приведен на Рис.3.8.

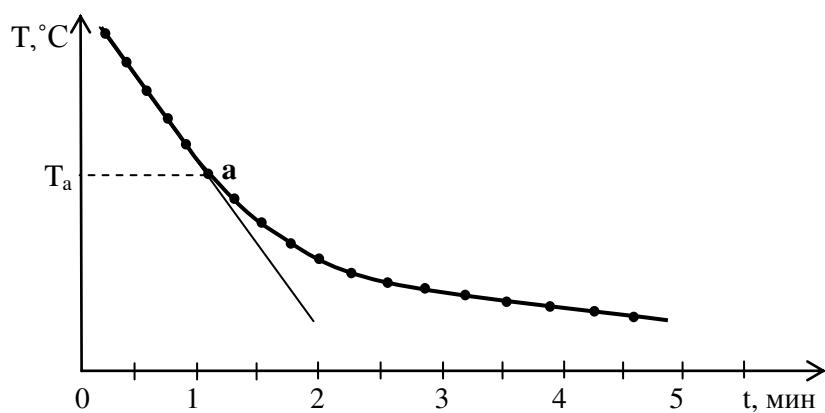


Рисунок 3.8 - Кривая охлаждения

По кривым охлаждения определить температуру кристаллизации расплава. Для этого совокупность начальных точек кривой (4 – 5 точек), лежащихся на прямую линию, соединить между собой. Проекции точки, в которой кривая охлаждения отходит от прямолинейного направления (точка *a*), т.е. точки, где начинается излом кривой, укажет температуру начала кристаллизации. Значения температуры начала кристаллизации, полученные

всеми подгруппами студентов для всех пробирок поместить в таблицу. Сравнить численные значения температуры, полученные визуальным методом и с использованием кривых охлаждения.

№ пробирок	Процентный состав		Температура кристаллизации	
	Нафталин, %	ДФА, %	начало $T_h$ , °C	конец $T_k$ , °C
1	100	0		
2	90	10		
3	70	30		
4	50	50		
5	30	70		
6	10	90		
7	0	100		

Путем анализа полученных данных о температурах начала кристаллизации установить температуру конца кристаллизации. Для чистых веществ температура начала и конца кристаллизации равны, температура конца кристаллизации сплавов в остальных пробирках равна минимальной температуре начала кристаллизации какой-либо из пробирок (эвтектической температуре).

### Задание

1. На основании данных таблицы построить диаграмму плавкости двухкомпонентной системы нафталин – дифениламин (ДФА).
2. Рядом с диаграммой в стилизованном виде построить кривые охлаждения для всех используемых составов.
3. Определить тип диаграммы, указать ее особенности, названия характерных линий и точек.
4. Указать виды фаз, число компонентов, фаз и степеней свободы для всех областей, ограниченных линиями и на линиях.
5. Определить массу и состав твердой и жидкой фаз при кристаллизации 10г расплава при заданных преподавателем первоначальном составе и температуре кристаллизации.

## 4 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

### 4.1 Окислительно-восстановительные реакции

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из процессов окисления и восстановления. **Окисление** – это отдача электронов веществом, то есть повышение степени окисления. Вещества, отдающие свои электроны в процессе реакции, называют **восстановителями**. Например,  $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{+2}$ ,  $Zn$  – является восстановителем.

**Восстановление** – это присоединение электронов к веществу или понижение степени окисления элемента. Вещество, принимающее электроны, называется **окислителем**. Например, в процессе  $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2^0$  окислителем будет ион  $H^+$ .

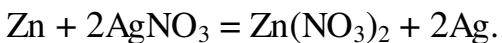
В химических окислительно-восстановительных реакциях процессы окисления и восстановления взаимосвязаны. В ходе этих реакций восстановитель отдает свои электроны окислителю. Например, в реакции окисления углерода кислородом электроны перемещаются от углерода к кислороду:  $C^0 + O_2^0 = C^{+4}O_2^{-2}$ .

### 4.2 Гальванические элементы

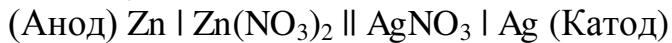
Устройства, в которых процессы окисления и восстановления разделены и обеспечена возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), называются **гальваническими элементами** (ГЭ). При этом во внешней цепи возникает направленное перемещение электронов – электрический ток, и энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию.

Всякий ГЭ состоит из растворов электролитов и погруженных в них двух электродов – **анода**, на котором в ходе реакции происходит окисление, и **катода**, на котором осуществляется восстановление.

При схематическом изображении ГЭ граница раздела между электродом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, схема ГЭ, в основе работы которого лежит реакция

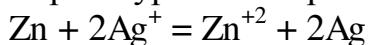


Изображается в следующем виде:



или в упрощенной форме:  $A : Zn | Zn^{+2} || Ag^+ | Ag : K$

На аноде цинк окисляется  $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{+2}$  и в форме ионов переходит в раствор, а на катоде серебро восстанавливается  $Ag^+ + \bar{e} \rightarrow Ag$  и в виде металла осаждается на электроде. Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Максимальное напряжение ГЭ, отвечающее протеканию в нем реакции, называется **электродвижущей силой** (э.д.с.) гальванического элемента  $E_{ГЭ}$ .

Э.д.с. ГЭ представлена как разность двух электродных потенциалов  $\varphi$ , каждый из которых отвечает реакции, протекающей на одном из электродов:

$$E_{ГЭ} = \varphi_k - \varphi_a.$$

Например, для серебряно-цинкового элемента э.д.с. выражается следующим образом:

$$E_{\text{ГЭ}} = \varphi_{\text{Ag}|\text{Ag}^+} ; \varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}$$

где  $\varphi_{\text{Ag}|\text{Ag}^+}; \varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}$  - потенциалы, отвечающие электронным процессам соответственно на серебряном и цинковом электродах.

Кроме того, э.д.с. ГЭ может быть выражена через изменение энергии Гиббса при протекании реакции:

$$E_{\text{АЯ}} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F},$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в процессе,

$F$  – постоянная Фарадея, показывающая суммарный заряд, образующийся при электрохимическом преобразовании 1 моля вещества (катодном восстановлении или анодном окислении).  $F = 96484 \text{ Кл/моль}$ . Это уравнение показывает связь между химической ( $\Delta G$ ) и электрической  $E_{\text{ГЭ}}$  формами энергий. При известных значениях энергии Гиббса реакции  $\Delta G$  можно рассчитать величину  $E_{\text{ГЭ}}$  и наоборот. Электродный потенциал  $\varphi$  металла зависит не только от его природы, но также от концентраций ионов металла в растворе электролита и от температуры. Это выражается **уравнением Нернста**:

$$\varphi_{\text{la}|\text{la}^{n+}} = \varphi_{\text{la}|\text{la}^{n+}}^0 + \frac{RT}{iF} \ln [\text{la}^{n+}],$$

где  $\varphi_{\text{Me}|\text{Me}^{n+}}^0$  – стандартный электродный потенциал, определяемый как потенциал данного электрода при концентрациях веществ, участвующих в электродном процессе, равных единице,

$[\text{Me}^{n+}]$  – концентрация ионов металла в растворе электролита.

При  $T = 298 \text{ K}$ , подстановке значений ( $R, F$ ) и преобразовании натурального логарифма в десятичных  $\ln[\text{Me}^{n+}] = 2,3 \lg[\text{Me}^{n+}]$  уравнение Нернста преобирает следующий вид:

$$\varphi_{\text{la}|\text{la}^{n+}} = \varphi_{\text{la}|\text{la}^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{la}^{n+}].$$

ГЭ может быть составлен не только из различных, но и из одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита, различающиеся только концентрацией. Такие ГЭ называются **концентрационными**. Э.д.с. такого элемента определяется по уравнению:

$$\text{A}_{\text{АЯ}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2},$$

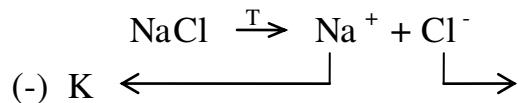
где  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации растворов соответственно, вблизи катода и анода, причем  $C_1 > C_2$ .

#### 4.3 Электролиз

Электролизом называют процессы, происходящие на электродах под действием постоянного электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в энергию химических превращений. Различают электролиз в растворе и расплаве.

#### Электролиз в расплаве

В расплавах различных соединений происходит термическая диссоциация с образованием катионов и анионов, которые под действием приложенного между электродами электрического поля приобретают направленное движение к электродам. Например, электролиз расплава NaCl проходит по следующей схеме:



На катоде идет процесс восстановления ионов  $\text{Na}^+$ :  $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ .

На аноде – окисление ионов  $\text{Cl}^-$  до свободного хлора  $A$ :  $\text{Cl}^- - \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ .

Таким образом, анодное окисление и катодное восстановление составляют суть электролиза, при этом электрическая энергия переходит в энергию химических превращений.

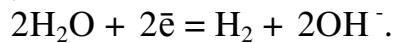
## Электролиз в растворе

Катодные и анодные процессы в растворе электролитов будут более сложными, т.к. в этих процессах помимо электронов и ионов могут участвовать и молекулы воды. Следует учитывать особенности катодных и анодных процессов электролиза водных растворов.

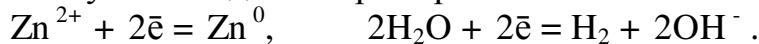
### Катодные процессы

При электролизе водных растворов, содержащих катионы металлов, возможны три случая:

1) Катионы активных металлов, имеющих низкое значение стандартного электродного потенциала (в ряду активности от Li до Al включительно) не восстанавливаются на катоде, а вместо этого идет восстановление молекул воды:



2) Катионы умеренно активных металлов, имеющих стандартный потенциал, меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (в ряду активностей от Al до H), при электролизе восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды. Например:



3) Катионы пассивных металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода (в ряду активностей от H до Au), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде. Например:



Если же водный раствор содержит катионы различных металлов (например  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), то при электролизе выделение их на катоде происходит в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала соответствующего металла: сначала восстанавливается серебро ( $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}$ ), затем медь ( $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ ) и потом железо ( $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ).

### Анодные процессы

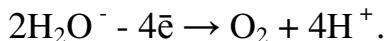
Особенности и характер анодного процесса зависят как от природы аниона, так и от вещества, из которого выполнен анод. В этой связи различают нерастворимые и растворимые аноды.

К материалам нерастворимых (не окисляющихся) анодов относятся: уголь, графит, платина, золото,  $\text{PbO}_2$ . При **электролизе с нерастворимым анодом** возможны следующие случаи:

1) При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы этих кислот. Например:



2) При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также HF и фторидов происходит электрохимическое окисление воды (в нейтральных и кислых средах) или разрядка гидроксильных ионов (в щелочных средах) с выделением кислорода. Например, в случае гидролиза водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на аноде идет окисление воды:



При электролизе раствора щелочи  $\text{NaOH}$  на аноде идет разряжение гидроксильных ионов:  $4\text{OH}^- - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

В случае **электролиза с растворимым анодом** окисляется (растворяется) сам материал анода. Например, в случае медного анода процесс сводится к анодному окислению меди и к катодному восстановлению ионов меди, т. е. к переносу меди с анода на катод. При этом состав электролита автоматически регулируется и практически остается постоянным.

При электролизе водных растворов электродные процессы осложняются за счет перенапряжения (поляризации) и вторичных реакций в приэлектродном пространстве.

### **Закон Фарадея.**

Количественная характеристика процессов электролиза определяется **законом Фарадея**: *масса электролита, подвергшегося превращению при электролизе, а также массы образующихся при электролизе веществ, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.*

Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m = \frac{m_{\vartheta} \cdot I \cdot t}{F},$$

где  $m$  – масса образовавшегося или подвергшегося превращению вещества,  $m_{\vartheta}$  – его эквивалентная масса,  $I$  – сила тока,  $t$  – время,  $F$  – постоянная Фарадея (количество электричества, необходимое для электрохимического превращения одного эквивалента вещества).

### **Выход по току**

При практическом проведении электролиза количество выделившегося при электролизе вещества всегда оказывается меньше его теоретически рассчитанного значения, а действительный расход тока вследствие протекания побочных (поляризационных) процессов обычно превышает его количество, рассчитанное согласно закону Фарадея. Отношение массы практически

полученного вещества ( $m_{np}$ ) к массе, вычисленной теоретически ( $m_{meop}$ ) называется **выходом по току**  $\eta$ .

$$\eta = \frac{m_{np}}{m_{meop}} \cdot 100\%.$$

Выход по току имеет смысл своеобразного коэффициента полезного действия процесса электролиза, и характеризует его эффективность в данных условиях.

#### 4.4 Коррозия металлов

Коррозия – это разрушение металлов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Коррозия – самопроизвольный процесс и протекает с уменьшением энергии Гиббса системы,  $\Delta G < 0$ . Энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

По механизму протекания коррозионного процесса различают **химическую и электрохимическую коррозию**.

##### Химическая коррозия

Химическая коррозия – окисление металла, не сопровождающееся возникновением электрического тока в системе. Такой механизм наблюдается при взаимодействии металлов с агрессивными газами при высокой температуре (газовая коррозия) и с органическими жидкими неэлектролитами (коррозия в неэлектролитах: толуоле, бензине, нефти и т. д.). Сами по себе чистые углеводороды не разрушают металлы, их коррозийное действие обусловлено наличием примесей, особенно серы и её соединений. При сгорании топлива соединения серы превращаются в  $SO_2$  и  $SO_3$ , являющимися коррозионно-активными веществами.

Сущность процессов химической коррозии сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляющей непосредственным переходом электронов металла на окислитель. Например, реакцию окисления металлов кислородом можно записать в следующем виде:



Химической коррозии в атмосфере кислорода может подвергаться большинство металлов.

##### Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – это разрушение металла в среде электролита в результате анодного окисления и катодного восстановления.

На аноде идет окисление  $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ , на катоде восстановление окислителя ( $O_x$ )  $O_x + n\bar{e} \rightarrow Red$ , где  $Red$  – восстановленная форма окислителя. Процесс анодного окисления металла и составляет суть электрохимической коррозии. Оксидителями при коррозии служат молекулы кислорода  $O_2$ , хлора  $Cl_2$ , ионы  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $NO_3^-$  и др. Наиболее часто при коррозии наблюдается ионизация (восстановление) кислорода в присутствии воды:  $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$ , и восстановление ионов водорода:  $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ . В первом случае процесс называют коррозией с **кислородной деполяризацией**, а во втором – с **водородной деполяризацией**.

Кроме анодных и катодных реакций, при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите.

Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и другие газы.

### **Устойчивость металлов к коррозии**

Отношение металлов к электрохимической коррозии определяется значениями их нормальных электродных потенциалов, согласно которым все металлы делят на 4 группы:

*A* – металлы повышенной активности, от щелочных металлов до кадмия ( $\varphi^0 \leq -0,4$  В), корродируют даже в нейтральных средах без кислорода и окислителей;

*B* – металлы средней, от кадмия до водорода ( $\varphi^0 = 0$  В), устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода и неустойчивы в кислых средах;

*B* – металлы малой активности –  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Rh}$  ( $\varphi^0$  от 0 до +0,8 В), в отсутствие кислорода и других окислителей устойчивы не только в нейтральных, но и в кислых средах;

*Г* – благородные металлы  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ir}$  – устойчивые во всех средах, кроме кислых, в присутствии сильных окислителей.

Ряд металлов, несмотря на достаточно низкий стандартный электродный потенциал ( $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Cr}$ ), отличаются высокой коррозийной стойкостью благодаря склонности к *пассивации* – образованию на поверхности металла прочных и плотных защитных оксидных и иных слоев.

Некоторые ионы, например ионы  $\text{Cl}^-$ , наоборот активизируют металлы, препятствуя их пассивации. Причиной является высокая адсорбирующая способность ионов  $\text{Cl}^-$  на металле и высокая растворимость хлоридов металла. Ионы  $\text{Cl}^-$ , способствуют растворению пассивирующих пленок и облегчают переход ионов металла в раствор. Поэтому, в присутствии в растворе ионов  $\text{Cl}^-$  и других активаторов, у многих металлов способность к пассивации уменьшается или вообще исчезает. Например, коррозия  $\text{Al}$ , даже покрытого пассивирующей пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , значительно ускоряется в водном растворе  $\text{NaCl}$ .

### **Защита металлов от коррозии**

Все методы защиты от коррозии условно делятся на следующие группы:

- а) легирование металлов;
- б) защитные покрытия;
- в) электрохимическая защита;
- г) изменение свойств коррозионной среды;
- д) рациональное конструирование изделий.

### **Легирование металлов**

. При легировании в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам, кремний, молибден, алюминий. Сталь, легированная такими примесями, обладает повышенной жаростойкостью и жаропрочностью, т.е. стойкостью к газовой коррозии, а также повышенной механической прочностью при высоких температурах. Легирующие добавки при высоких температурах окисляются энергичнее, чем железо, и образуют при этом плотные защитные пленки оксидов.

## **Защитные покрытия**

*Слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения от коррозии, называются защитными покрытиями.* Защитные покрытия делятся на **металлические и неметаллические**.

Неметаллические могут быть **органическими и неорганическими**. Защитное действие их сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытие смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др. Неорганические эмали по своему составу являются силикатами, т. е. соединениями кремния

**Металлические защитные покрытия** по характеру их поведения при коррозии можно разделить на **катодные и анодные**. К **катодным покрытиям** относятся такие, потенциал которых в данной среде имеют более высокое значение, чем потенциал основного металла. Примером катодных покрытий на стали могут служить Cu, Ni, Ag, Sn.

**Анодные покрытия** имеют более отрицательный потенциал, чем материал основного металла. Примером может служить цинк на

## **Электрохимическая защита**

Этот метод основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Сущность защиты заключается в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Поэтому оно становится катодом, а анодом служит, как правило, заземленный вспомогательный электрод.

Если вспомогательный электрод, выполненный из металла, имеющего более отрицательный стандартный электродный потенциал, присоединить непосредственно к защищаемому изделию, то возникает гальванический элемент, в котором роль анода выполняет вспомогательный электрод, а роль катода – защищаемое изделие. Подобные вспомогательные электроды называют **протекторами**. Для их изготовления большей частью используют магний и его сплавы, цинк, алюминий.

## **Изменение свойств коррозионной среды**

Для снижения агрессивности среды необходимо уменьшить концентрацию компонентов, опасных в коррозионном отношении. Например, в нейтральных средах коррозия протекает с поглощением кислорода. Его удаляют деаэрацией (кипячение, барботаж инертного газа) или восстанавливают с помощью соответствующих восстановителей (сульфиты, гидразин и т. п.). Агрессивность среды можно уменьшить путем снижения концентрации ионов  $H^+$  при подщелачивании.

Для защиты от коррозии широко применяют **ингибиторы** – вещества, при добавлении которых в среду, где находится металл, значительно уменьшается скорость коррозии металла.

серу, кислород, например, диэтиламин, формальдегид, уротропин.

## **Рациональное конструирование изделий**

Эта мера защиты должна исключать наличие или сокращать число и размеры особо опасных с точки зрения коррозии участков в изделиях или

конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов и др.), а также предусматривать специальную защиту металлов этих участков от коррозии.

## 4.5 Контрольные вопросы

1. Дать определение понятиям "электрохимические процессы", "гальванический элемент", "электролиз".
2. В чем проявляются особенности окисления и восстановления применительно к электрохимическим процессам?
3. Как определить электродвижущую силу гальванического элемента?
4. Какое уравнение связывает электрическую и химическую форму энергий?
5. Что собой представляет уравнение Нернста?
6. Дать определение концентрационному гальваническому элементу.
7. Что такое электролиз? Виды электролиза?
8. В чем состоят особенности катодных и анодных процессов при электролизе водных растворов?
9. В чем проявляются особенности электролиза в расплавах?
10. Сформулировать закон Фарадея.
11. Каков физический смысл имеет постоянная Фарадея?
12. Что такое электрохимический эквивалент вещества?
13. Дать определение понятию "выход по току".
14. Что такое коррозия? Каковы виды коррозии?
15. От чего зависит скорость химической коррозии?
16. В чем особенность электрохимической коррозии?
17. Какова роль водородной и кислородной деполяризации для электрохимической коррозии?
18. От чего зависит устойчивость металлов к коррозии?
19. Каковы виды защиты металлов от коррозии?
20. Что такое легирование металлов?
21. Каковы виды защитных покрытий?
22. В чем особенности анодных и катодных защитных покрытий?
23. Каковы принципы электрохимической защиты?
24. Что такое протекторная защита?
25. Какими способами можно снизить активность коррозионной среды?
26. Что такое ингибиторы и каково их действие на замедление коррозионных процессов?
27. В чем состоит суть защиты от коррозии путем рационального конструирования изделий?

## 4.6 РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ "ЭЛЕКТРОЛИЗ" И "КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ"

### 4.6.1 Электролиз

**Цель работы:** Экспериментально исследовать особенности процессов при электролизе водных растворов солей и кислот.

## ОПЫТ 1. Электролиз раствора сульфата натрия.

**Приборы и реактивы:** две бюретки, металлический штатив, электролитическая ванна, графитовые электроды, источник питания, раствор (**1Н**) сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , индикатор – метилоранж.

**Выполнение опыта:** Заполнить бюретки раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в который добавлен метилоранж, вставить в них электроды, поместить в электролитическую ванну с раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и закрепить на штативе, как показано на рис.4.

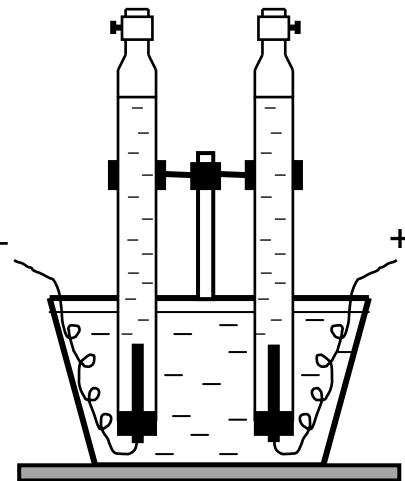


Рис. 4.1 – Схема электролиза

Соединить электроды с источником постоянного тока на 5-6 В. Включить ток и заметить время начала опыта и верхний уровень раствора в бюретке с катодным электродом. Пропускать ток 8-10 мин, после чего отключить ток, записать время и определить верхний уровень раствора в бюретке. По изменению уровней раствора до и после опыта определить объем выделившегося водорода.

**Задание:** Составить схему электролиза водного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , записать уравнения процессов на электродах. Отметить изменение окраски метилоранжа в катодном и анодном пространствах у электродов и объяснить изменение состава раствора вблизи обоих электродов и тип поляризации на электродах. По количеству выделившегося водорода рассчитать количество электричества, прошедшего через раствор, силу тока и количество воды, поглотившейся при электролизе. (Давление насыщенного пара воды при температуре 20°C принять равным 17,5 мм рт. ст.).

## ОПЫТ 2. Электролиз раствора сульфата меди с нерастворимым анодом.

**Приборы и реактивы:** источник постоянного тока, U-образная трубка, штатив, графитовые электроды, 30 % раствор сульфата меди.

**Выполнение опыта:** U-образную трубку закрепить в штативе (рис.4.2) и налить в нее раствор  $\text{CuSO}_4$ . В оба конца трубки вставить графитовые электроды и присоединить их к источнику постоянного тока. Включить ток (напряжение 2-3В) и наблюдать выделение газа на аноде и появление осадка на катоде. Через 3-5 минут выключить ток, вынуть катод и отметить цвет и состояние осажденного металла.

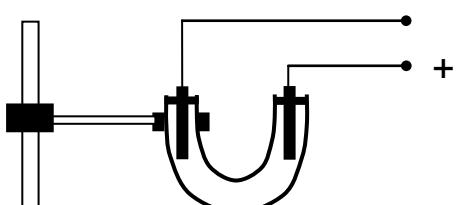


Рис. 4.2 – Схема электролиза с нерастворимым анодом

**Задание:** Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Что окисляется, что восстанавливается? Какой газ выделяется на аноде? Определить тип поляризации на электродах и привести методику расчета ЭДС поляризации при электролизе.

### ОПЫТ 3. Электролиз раствора сульфата меди с растворимым анодом.

**Приборы и реактивы:** источник постоянного тока, U-образная трубка, штатив, графитовые электроды, 30 % раствор сульфата меди.

**Выполнение опыта:** Присоединить электрод с отложившейся в предыдущем опыте медью к положительному полюсу источника тока, другой электрод - к отрицательному полюсу и пропускать электрический ток в течение 3-5 минут. Отметить изменения состояния электродов после электролиза.

**Задание:** Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Указать тип поляризации и привести методику расчета ЭДС поляризации при электролизе.

### ОПЫТ 4. Никелирование медной пластины.

**Приборы и реактивы:** U-образная трубка, штатив, графитовый стержень, медная пластина, источник питания, растворы: 15 % раствор щелочи ( $\text{NaOH}$ ), раствор сульфата никеля и хлорида аммония (50 г  $\text{NiSO}_4$  и 25 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на 1 л воды).

**Подготовка пластины к никелированию:** Полоску меди с прикрепленной к одному концу медной проволокой тщательно очистить наждачной бумагой, затем очищенную пластину на 1-2 мин опустить в стакан с 15 % раствором щелочи, обезжиривая ее. Обезжиренную пластину опустить на 1-2 мин в 4 % раствор серной кислоты с целью очистки поверхности металла от оксидов. Снова обмыть пластину водой и положить на лист фильтрованной бумаги.

**Выполнение опыта:** В U-образную трубку налить раствор сульфата никеля и хлорида аммония (хлорид аммония добавляют для создания определенной кислотности). Закрепить трубку в штативе и опустить электроды в раствор. Графитовый электрод соединить с положительным полюсом (анодом), а медный электрод (обезжиренный и протравленный) – с отрицательным (катодом). Подключить источник питания и установить ток не более 0,1-0,2 А. Через несколько минут наблюдать покрытие медной пластины слоем никеля.

**Задание:** Составить уравнения процессов, происходящих на электродах и указать тип поляризации.

### Опыт 5. Электролиз раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ с медным анодом.

**Приборы и реактивы:** U-образная трубка, штатив, 1Н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , графитовый и медный электроды, источник питания.

**Выполнение опыта:** Закрепить в штативе U-образную трубку, налить в нее **1Н** раствор серной кислоты. Опустить в раствор графитовый (катод) и медный (анод) электроды, подключить их к источнику питания.

Обратить внимание на то, что в начале опыта на катоде выделяются пузырьки газа (определить какого), затем по мере окрашивания раствора в голубой цвет скорость выделения газа уменьшается и одновременно катод начинает покрываться слоем меди.

**Задание:** Написать уравнения катодного и анодного процессов, объяснить наблюдаемые явления. Определить тип поляризации.

#### 4.6.2. Коррозия металлов

**Цель работы:** Познакомиться с явлением коррозии металлов и факторами, ослабляющими и усиливающими этот процесс.

##### ОПЫТ 1. Коррозия при контакте различных металлов.

**Приборы и реагенты:** V-образная стеклянная трубка, штатив, раствор серной кислоты, медная пластинка, гранулированный цинк.

**Выполнение опыта:** Закрепить в штативе V-образную трубку и налить в нее раствор серной кислоты. Бросить в нее кусочек цинка. Убедиться в протекании реакции между цинком и серной кислотой по выделению пузырьков водорода. Поместить в трубку медную пластинку так, чтобы она не касалась кусочка цинка. Убедиться в отсутствии реакции между медью и серной кислотой (рис.4.3). Прикоснуться медной пластинкой кусочка цинка и убедиться в произошедших изменениях протекания реакции в данной системе.

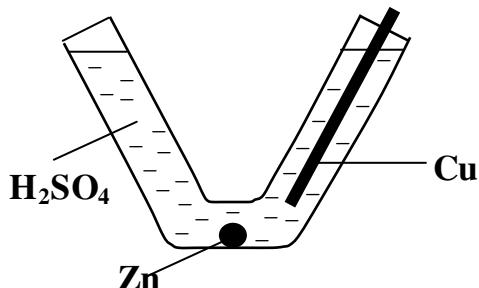


Рис. 4.3 – Схема опыта при коррозии различных металлов

**Задание:** Составить уравнения химических реакций при взаимодействии: 1) цинка и серной кислоты, 2) цинка в контакте с медью и серной кислоты. Объяснить, почему медь не реагирует с серной кислотой, а в контакте с цинком на меди происходит выделение водорода. Составить схемы гальванических элементов и рассчитать их ЭДС в обоих случаях. В каком случае и почему коррозия цинка протекает более активно?

##### ОПЫТ 2. Действие ионов, активизирующих процесс коррозии.

**Приборы и реагенты:** две пробирки, штатив, алюминиевые пластинки, растворы сульфата меди, серной кислоты, хлорида натрия.

**Выполнение опыта:** Закрепить в штативе две пробирки и поместить в них по алюминиевой пластинке. В каждую из пробирок налить раствор сульфата

меди, слегка подкисленный серной кислотой. В одну из пробирок добавить несколько капель раствора хлорида натрия.

**Задание:** Сравнить интенсивность реакции в обеих пробирках по активности выделения водорода на пластинках. Объяснить результат опыта и составить схему действия образовавшихся гальванопар. Пояснить роль раствора  $\text{NaCl}$  в активизации процесса коррозии алюминия.

### **Опыт 3. Защита свинца протектором – цинком.**

**Приборы и реагенты:** две свинцовых и одна цинковая пластины, две U-образные трубы,  $0,4\text{H}$  раствор уксусной кислоты, раствор йодида калия.

**Выполнение опыта:** В U-образные трубы налить раствор уксусной кислоты и добавить 10-15 капель йодида калия. В первую трубку опустить свинцовую и цинковую пластины и соединить их медной проволокой. В другую трубку опустить только свинцовую пластину.

**Задание:** Проследить, в какой трубке раньше и интенсивнее появится желтый осадок йодида свинца. Записать уравнения химических реакций в обоих случаях. Пояснить роль цинка в замедлении процесса коррозии свинца. Составить схему действия гальванопары и объяснить полученные результаты.

### **ОПЫТ 4. Действие ингибитора на коррозию цинка.**

**Приборы и реагенты:** две пробирки, кусочки цинка, раствор ( $2\text{H}$ ) соляной кислоты, уротропин, спиртовка (сухое горючее).

**Выполнение опыта:** В две пробирки налить по 8-10 капель раствора соляной кислоты. В каждую из пробирок положить по кусочку цинка (желательно разного размера). Содержимое пробирок нагреть на спиртовке (для более интенсивного выделения водорода). В одну из пробирок добавить 1-2 г уротропина.

**Задание:** Проследить, как измениться интенсивность выделения водорода после добавления уротропина. Написать уравнения реакции окисления (коррозии) цинка. Объяснить действие ингибитора на скорость процесса коррозии.

# 5 РАСТВОРЫ

## 5.1 Общие понятия о растворах

**Растворами** называются однофазные гомогенные смеси, образованные не менее чем двумя компонентами. Компонент раствора, концентрация которого выше других компонентов, является *растворителем*. Растворитель сохраняет свое фазовое состояние при образовании раствора. Различают газовые, жидкые и твердые растворы.

Однородность растворов делает их похожими на химические соединения. Выделение тепла при растворении некоторых веществ тоже указывает на известного рода химическое взаимодействие между растворенным веществом и растворителем. Отличие же растворов от химических соединений состоит в том, что состав растворов может изменяться в широких пределах, а состав химических соединений постоянен. Непостоянство состава растворов приближает их к механическим смесям, однако они резко отличаются от них своей однородностью.

Сам процесс растворения твердого вещества в жидкости протекает следующим образом. Когда твердое вещество вносится в жидкость, от его поверхности в результате взаимодействия с молекулами растворителя постоянно отрываются отдельные молекулы. Благодаря диффузии они равномерно распределяются по всему объему растворителя. Отделение молекул от поверхности вещества вызывается, с одной стороны, их собственным колебательным движением, а с другой – притяжением со стороны молекул растворителя. Одновременно идет и обратный процесс – кристаллизация. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще не растворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав его кристаллов. Со временем наступает такой момент, когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации.

Тогда устанавливается динамическое равновесие, при котором концентрация раствора перестает увеличиваться, т.е. раствор становится *насыщенным*.

Таким образом, *насыщенный раствор – это такой раствор, который может неопределенно долго оставаться в равновесии с избытком растворяемого вещества*.

## 5.2 Концентрация растворов

**Концентрацией** называют отношение количества (*моль*) или массы (*г*) вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе раствора либо растворителя.

Растворы с большой концентрацией растворенного вещества называются **концентрированными**, с малой – **разбавленными**. Наиболее распространены следующие способы выражения концентрации растворов.

**Молярная концентрация (молярность)  $C$**  – отношение количества вещества, содержащегося в растворе (в *моль*), к объему раствора (в  $m^3$ ,  $dm^3$  или *л*)

$$C_M = \frac{m}{MV}, \quad \text{где } m \text{ – масса растворенного вещества;}$$
$$M \text{ – молярная масса вещества;}$$
$$V \text{ – объем раствора.}$$

Молярность обычно выражают в *моль/л* или *M*. При  $C_M = 1M$  – раствор называют одномолярным, при  $C = 0,01M$  – сантимолярным.

**Молярная концентрация эквивалента (нормальность)  $C_N$**  – это отношение числа грамм – эквивалентов вещества, содержащегося в растворе (эквивалентная масса), к объему этого раствора

$$C_N = \frac{m}{m_e V}, \quad \text{где } m \text{ – масса растворенного вещества (г);}$$
$$m_e \text{ – эквивалентная масса (г/моль);}$$
$$V \text{ – объем раствора (л).}$$

На практике нормальную концентрацию выражают в *моль\л* или *N* (*N*). При  $C_N = 0,1N$  раствор называют **нормальным**, при  $C_N = 0,1N$  – **декинормальным**.

Связь между молярностью и нормальностью  $C_M = \frac{1}{Z} C_N$ , где  $\frac{1}{Z}$  – эквивалент вещества.

Пользуясь нормальными растворами, легко заранее рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Так как весовые количества реагирующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам, то для реакции всегда нужно брать такие объемы растворов, которые содержали бы одинаковое число грамм–эквивалентов растворенных веществ. При одинаковой нормальности растворов эти объемы, очевидно, будут равны между собой, при различной – обратно пропорциональны нормальностям, т.е.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы затрачиваемых на реакцию растворов,  $C_1$  и  $C_2$  – их нормальности.

**Моляльность  $b$**  – отношение количества вещества, содержащегося в растворе (моль), к массе растворителя (кг). Например **(КОН/H<sub>2</sub>O)=2 моль/кг.**

**Молярная доля**  $N$  – отношение количества вещества одного из компонентов раствора к общему количеству вещества всех компонентов в растворе. Молярная доля некоторого компонента  $i$  в растворе  $\text{Ni}$  обычно выражается в процентах (%).

**Титр раствора**  $T$  – масса вещества ( $g$ ), содержащаяся в  $1 \text{ см}^3$  ( $1 \text{ мл}$ ) раствора. Например,  $T(\text{HCl}) = 0,02 \text{ г/мл}$ , т.е. в  $1 \text{ мл}$  раствора содержится  $0,02 \text{ г HCl}$ .

**Массовая доля**  $\omega$  – отношение массы данного компонента в растворе к массе всего раствора. Массовая доля выражается обычно в процентах и показывает, сколько граммов данного компонента содержится в  $100 \text{ г}$  раствора.

### 5.3 Растворимость

Способность одного вещества растворяться в другом при заданных условиях называется **растворимостью**. Растворимость всегда равна концентрации насыщенного при данных условиях раствора.

Всякий раствор, концентрация которого при заданных условиях меньше растворимости вещества, является **ненасыщенным**.

С повышением температуры растворимость большинства твердых веществ увеличивается. В Приложении 1 приведено несколько характерных кривых растворимости.

Жидкости также могут растворяться в жидкостях. Некоторые из них неограниченно растворимы одна в другой, другие – взаимно растворимы лишь до известного предела.

В большинстве случаев с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой обе жидкости смешиваются в любых пропорциях.

В отличие от твердых веществ и жидкостей растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Например, кипячением можно удалить из воды весь растворенный в ней воздух.

### 5.4 Энергетика растворения

Растворение твердых веществ в жидкостях обычно сопровождается поглощением тепла, температура раствора понижается. Однако некоторые твердые вещества растворяются с выделением тепла. Так, например, при растворении в воде  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  происходит заметное повышение температуры. При растворении некоторых жидкостей и всех газов также выделяется тепло.

Количество тепла, поглощенного (или выделенного) при растворении одного моля вещества, называется **теплотой растворения** этого вещества.

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) по всему объему растворителя, требующее затраты энергии. Поэтому растворение сопровождается поглощением тепла. Если же в некоторых случаях наблюдается обратный эффект, то это показывает, что одновременно с растворением происходит химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом, при котором тепла выделяется больше, чем его расходуется на разрушение кристаллической решетки.

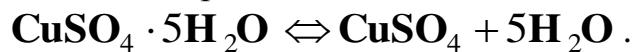
## 5.5 Сольваты, гидраты и кристаллогидраты

При растворении многих веществ их молекулы связываются с молекулами растворителя, образуя особого рода соединения – **сольваты**. В частном случае, когда растворителем является вода, эти соединения называются **гидратами**, а сам процесс их образования – **гидратацией..**

Сольваты тем устойчивее, чем более полярны те и другие молекулы. Поскольку из обычных растворителей наибольшей полярностью обладают молекулы воды, то наиболее устойчивыми являются, как правило, гидраты. При выпаривании растворов гидраты обычно разлагаются. Но иногда гидратная вода настолькоочно прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при выделении его из раствора, она входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования, в построении которых молекулы воды участвуют как самостоятельные единицы, получили название **кристаллогидратов**, а содержащаяся в них вода – **кристаллизационной водой**. Особенно легко образуются кристаллогидраты различных солей.

Состав кристаллогидратов изображают формулами, показывающими, какое количество кристаллизируемой воды содержит кристаллогидрат. Например, кристаллогидрат сернокислой меди (медный купорос), содержащий одну грамм–молекулу **CuSO<sub>4</sub>** и пять грамм–молекул воды, изображается формулой **CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O**; кристаллогидрат сернокислого натрия (глауберова соль) – формулой **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O** и т.д.

При нагреве кристаллогидрат разлагается на безводную соль и воду. В замкнутом пространстве имеется равновесие:



При каждой температуре состоянию равновесия отвечает определенное равновесие образовавшегося водяного пара, которое называется **давлением пара кристаллогидрата**. С повышением температуры равновесие сдвигается в сторону образования безводной соли; при понижении температуры берет перевес обратная реакция.

## 5.6 Перенасыщенные растворы

Растворимость большинства веществ с понижением температуры уменьшается, поэтому при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворимого вещества обычно выделяется в виде кристаллов. Однако, если охлаждение происходит очень медленно и осторожно, защитив при этом раствор от возможного попадания в него твердых частиц растворенного вещества извне, то выделение кристаллов может и не произойти. В этом случае получится раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Такие растворы называются **перенасыщенными**. В спокойном состоянии они могут годами оставаться без изменения. Но стоит только бросить в раствор кристаллик того вещества, которое в нем растворено, как тотчас же вокруг него начинают расти другие кристаллы и через короткое время весь избыток растворенного вещества

выкристаллизовывается. Иногда кристаллизация начинается от простого сотрясения раствора, а также от трения стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится раствор. При кристаллизации выделяется значительное количество тепла, сосуд с раствором заметно нагревается.

## 5.7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется раствором?
2. Какие существуют типы растворов?
3. Что такое ненасыщенный, насыщенный и пересыщенный растворы?
4. Назвать основные способы выражения концентрации растворов.
5. Что такое растворимость и отчего она зависит?
6. Что называется теплотой растворения?
7. Почему при растворении одних веществ в воде температура повышается, а других – понижается?
9. Дать определение сольватам, гидратам, кристаллогидратам.

## 5.8 РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ “РАСТВОРЫ”

**Цель работы:** Исследование процесса растворения жидких и твердых веществ. Установление зависимости растворимости веществ от температуры. Изучение метода очистки веществ полимерической кристаллизацией.

Выработать практические навыки по приготовлению растворов с заданной массовой долей, молярной и нормальной концентрациями.

***Опыт 1. Измерение температуры при растворении веществ.***

**Приборы и реактивы:** термометр, кристаллический нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , дистиллированная вода.

**Выполнение опыта.** В две пробирки налить до 1/3 их объема дистиллированной воды и измерить ее температуру. В первую пробирку насыпать около 1 г кристаллического нитрата аммония, растворить его при перемешивании и измерить температуру. Во вторую пробирку положить 2-3 кусочка щелочи и после растворения определить температуру раствора.

Сформулировать вывод о тепловом эффекте растворения твердых веществ.

***Опыт 2. Зависимость растворимости солей от температуры.***

**Приборы и реактивы:** сухое горючее, держатель для пробирок, кристаллические нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$  и хлорид натрия  $\text{NaCl}$ , дистиллированная вода, пробирки.

**Выполнение опыта:** В пробирку налить около 1 мл воды. Внести несколько кристаллов нитрата натрия и перемешать до полного растворения соли. Далее добавлять кристаллы соли до тех пор, пока на дне пробирки не останется немного соли, не растворяющейся при перемешивании. Нагреть содержимое пробирки до полного растворения соли. Продолжать добавлять нитрат натрия в горячий раствор до получения насыщенного раствора. Охладить

раствор в холодной воде. Отметить выделение кристаллов соли. То же проделать с кристаллами  $\text{NaCl}$  в другой пробирке.

Сравнить количество образовавшихся кристаллов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  с графическими данными растворимости солей (Приложение 1). Сделать вывод о зависимости растворимости твердых веществ от температуры.

### ***Опыт 3. Получение пересыщенных растворов***

**Приборы и реагенты:** водяная баня, кристаллический пентагидрат тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , пробирки, стеклянная палочка.

**Выполнение опыта:** Пробирку на 1/3 ее объема заполнить кристаллами  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и добавить одну каплю воды. Нагреть на водяной бане содержимое пробирки по полного растворения соли. Осторожно, не допуская встряхивания, охладить полученный раствор на воздухе до комнатной температуры. В охлажденный раствор опустить маленький кристаллик тиосульфата натрия. Отметить происходящие изменения.

Снова расплавить соль в водяной бане. Потереть стеклянной палочкой о стенку пробирки в растворе. Отметить происходящие изменения. Сделать выводы.

### ***Опыт 4. Свойства кристаллогидратов***

**Приборы и реагенты:** штатив, сухое горючее, кристаллический пентагидрат сульфата меди (II)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (медный купорос), пробирки.

**Выполнение опыта.** Внести в пробирку несколько кристаллов медного купороса. Нагревать содержимое на пламени до изменения окраски кристаллов. После охлаждения пробирки добавить несколько капель воды. Отметить происходящие изменения. Сделать выводы.

### ***Опыт 5. Приготовление раствора щелочи***

**Приборы и реагенты:** технические весы с набором разновесов, термометр, набор ареометров, цилиндр для определения плотности, мерные цилиндры 100-200 мл, стакан объемом 250 мл, гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  (в гранулах), дистиллированная вода.

**Задание:** Приготовить 200 г раствора гидроксида натрия с концентрациями: 4, 6, 8, 10, 12, 14% (каждая подгруппа студентов получает от преподавателя задание на приготовление раствора определенной концентрации).

**Выполнение опыта:** Рассчитать массы гидроксида натрия и воды. Взвесить на весах рассчитанную массу кристаллического  $\text{NaOH}$  в предварительно взвешенном стаканчике. Мерным цилиндром отмерить рассчитанный объем воды и перелить в стакан. Малыми порциями вносить гранулы щелочи и перемешивать полученный раствор палочкой. После полного растворения щелочи охладить раствор до  $20^{\circ}\text{C}$ , перенести в цилиндр для определения плотности и ареометром определить плотность данного раствора.

По таблице (Приложение 2) определить массовую долю в растворе. Рассчитать погрешность определения. Заполнить таблицу по форме:

$\omega$ заданное	$\rho'$ опытное	$\omega'$ опытное	относительная погрешность $\frac{(\omega - \omega') \cdot 100}{\omega}$

Рассчитать молярную и нормальную концентрации раствора. Сделать выводы.

### **Опыт 6. Приготовление растворов молярной и нормальной концентраций**

**Приборы и реактивы:** технические весы с набором разновесов (или электронные весы), набор ареометров, цилиндр для определения плотности растворов, термометр, мерная колба объемом 0,2 л, воронка, кристаллический декагидрат сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

**Задание:** Приготовить 0,2 л раствора сульфата натрия из кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . с концентрациями 0,1Н, 0,2 Н, 0,5Н, 0,1М, 0,2М, 0,5М (каждая подгруппа студентов получает от преподавателя задание на приготовление раствора определенной концентрации).

**Выполнение опыта:** Определить массу кристаллогидрата, необходимого для приготовления раствора заданной концентрации.

Взвесить на весах рассчитанную массу соли с точностью до 0,01г. Через воронку всыпать навеску соли в мерную колбу на 0,2 л и растворить соль сначала в небольшом объеме воды, а затем довести до необходимого, подливая воду.

Определить плотность приготовленного раствора с помощью ареометра.

По таблице (Приложение 3) определить массовую долю вещества в растворе. Рассчитать молярную и нормальную концентрации. Заполнить таблицу по форме:

$C_M$ или $C_H$	$\rho'$ опытное	$\omega'$ опытное	$C_M$ или $C_H$ опытное	Относительная погрешность $\frac{(C_M - C'_M) \cdot 100}{C_M}$ или $\frac{(C_H - C'_H) \cdot 100}{C_H}$

Сделать выводы.

## 6 АДСОРБИЯ

Взаимодействие поверхности твердого тела с газовой фазой или разбавленным раствором вызывает концентрирование одного из веществ (компонентов) на поверхности и в приповерхностном слое, т.е. концентрация газа или компонента раствора на поверхности твердого тела возрастает. Такое явление называется *адсорбцией*.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а адсорбируемое вещество – *адсорбатом*. Процесс отделения от поверхности молекул ранее адсорбированного вещества называется *десорбцией*.

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1г адсорбента, называется *удельной поверхностью*. Активные, т.е. хорошо поглощающие адсорбенты, обладают весьма значительной удельной поверхностью (см. Приложение 5).

### 6.1 Типы адсорбционных взаимодействий

Взаимодействие между частицами адсорбата и адсорбента может иметь различный характер, в зависимости от которого различают адсорбцию *физическую и химическую*.

При физической адсорбции энергия взаимодействия между адсорбатом и поверхностью обусловлена *силами Ван–дер–Ваальса*, и не столь значительна, чтобы изменить физико–химическую природу адсорбата, и, следовательно, его свойства. К силам Ван–дер–Ваальса относятся дисперсионные, ориентационные и индукционные силы. *Дисперсионные силы* вызываются согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Вследствие движения электронов молекулы обладают флуктуирующими (колеблющимися по направлению) отклонениями в распределении электронной плотности, т.е. флуктуирующими диполями. При сближении молекул движения этих флуктуирующих диполей перестают быть независимыми, что и вызывает электростатическое взаимодействие и притяжение. *Ориентационные силы* возникают при взаимодействии полярных молекул адсорбата и адсорбента или при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих постоянные электростатические заряды (ионы, диполи). *Индукционные силы* обусловлены появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности, или появлением дипольных моментов в адсорбенте, наведенных адсорбирующими полярными молекулами. Все эти силы являются *силами притяжения* и при сближении молекул адсорбата с молекулами адсорбента уравновешиваются *силами отталкивания*, быстро возрастающими на коротких расстояниях.

Энергетическое состояние адсорбируемых частиц удобно рассмотреть с помощью диаграммы потенциальной энергии адсорбируемого атома (Рис. 6.1)

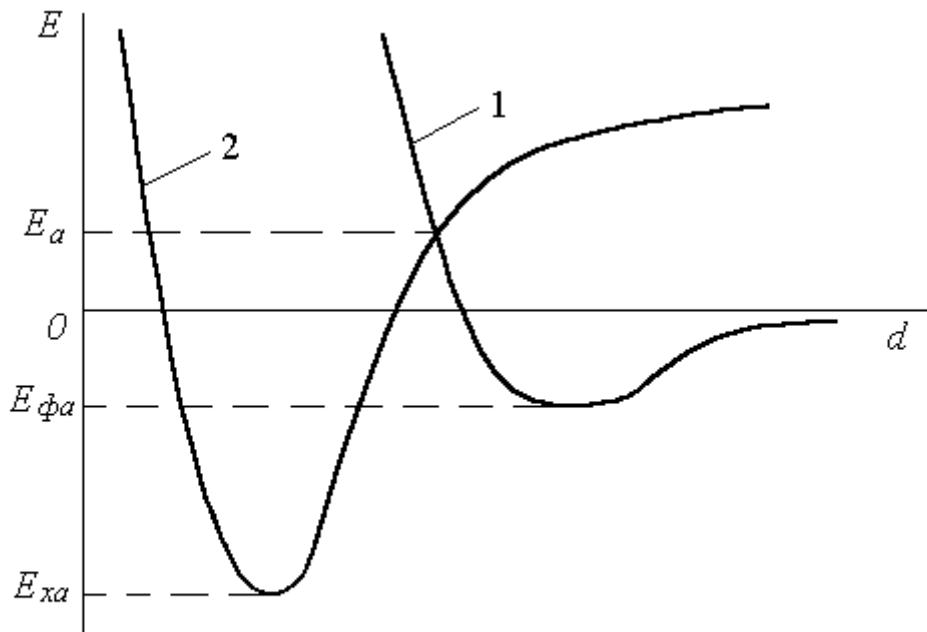


Рисунок 1 . - Диаграмма потенциальной энергии при физической адсорбции (кривая 1) и хемосорбции (кривая 2)

По мере приближения частиц к поверхности подложки ( $d \rightarrow 0$ ) они могут адсорбироваться в соответствии с минимумом кривой 1 ( $E_{\phi a}$ ). Если частицы в активированном состоянии имеют некоторое химическое сродство к поверхности, то они хемосорбируются после приобретения ими энергии активации  $E_a$  (переход с кривой 1 на кривую 2). То есть сначала осуществляется физическая адсорбция (с относительно слабой связью  $E_{\phi a}$ ), затем – химическая активация молекулы и хемосорбция с установлением более сильной и устойчивой химической связи ( $E_{xa}$ ).

В зависимости от сил взаимодействия частиц с поверхностью они могут быть **локализованными** и **нелокализованными**. Во втором случае частицы свободно перемещаются (диффундируют) по поверхности адсорбента.

Если физически адсорбированным частицам, находящимся в локализованном состоянии, сообщить дополнительную энергию, то они перейдут в нелокализованное состояние. Поэтому способность физически адсорбированных частиц диффундировать по поверхности увеличивается с повышением ее температуры. Хемосорбированные частицы являются только локализованными и диффундировать по поверхности не могут.

Скорость адсорбции в значительной степени зависит от температуры. При низких температурах физическая адсорбция протекает очень быстро, с возрастанием температуры скорость ее уменьшается, а при высоких температурах начинает возобладать десорбция, т.е. удаление адсорбированных частиц с поверхности. Напротив, хемосорбция при низких температурах протекает медленно, но при повышении температуры ее скорость быстро возрастает, подобно скорости химических реакций. Энергия физической адсорбции  $E_{\phi a}$  – относительно невелика и соизмерима с теплотой конденсации (испарения). Например, для органических растворителей она составляет 8–15

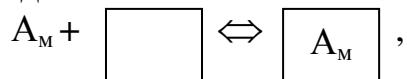
кДж/моль, для металлов – 10÷40 кДж/моль. Энергия хемосорбции намного больше и сравнима с теплотой химических реакций (50÷400 кДж/моль).

## 6.2 Изотермы адсорбции

Для изучения механизма локализованной адсорбции целесообразно рассматривать ее как квазихимическую реакцию в равновесной системе. Как отмечалось выше, одновременно с адсорбцией может протекать и обратный процесс – десорбция. При равенстве скоростей прямого и обратного процесса устанавливается адсорбционное равновесие:

Молекула адсорбата + Свободное место на поверхности адсорбента  $\leftrightarrow$  Локализованный адсорбционный комплекс.

В сокращенном виде:



где  $A_m$  – молекула газа;

$\boxed{\quad}$  – свободное место на поверхности адсорбента;

$\boxed{A_m}$  – локализованный адсорбционный комплекс.

Если пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул между собой, то равновесие в этой системе может быть представлено в виде квазихимического уравнения  $C_a + Co \leftrightarrow C_{ad}$ , а константа равновесия этой реакции будет:

$$K = \frac{C_{ad}}{C_a \cdot C_o} = \frac{C_{ad}}{p \cdot C_o} = \frac{\Gamma_{ad}}{p \cdot \Gamma_o}$$

где  $C_{ad}, C_o$  – поверхностные концентрации занятых и свободных мест;

$C_a$  – концентрация молекул адсорбата, пропорциональная давлению газа, т.е.

$$C_a \approx p$$

$\Gamma_{ad} = \frac{C_{ad}}{C_\Sigma}, \Gamma_o = \frac{C_o}{C_\Sigma}$  – относительные степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами и свободными местами;  $C_\Sigma$  – суммарная поверхностная концентрация занятых и свободных мест;  $p$  – давление паров газа (адсорбата). Поскольку  $C_\Sigma = C_{ad} + C_o$  и  $\Gamma_{ad} + \Gamma_o = 1$ , то

$$K = \frac{C_{ad}}{p(C_\Sigma - C_{ad})} = \frac{\Gamma_{ad}}{p(1 - \Gamma_{ad})}.$$

Это выражение является *уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра*. Обычно его записывают в виде:

$$\Gamma_{ad} = \frac{C_{ad}}{C_\Sigma} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}.$$

При малых концентрациях (давлении) адсорбата  $K \cdot p \ll 1$

$$\Gamma = \frac{C_{ad}}{C_\Sigma} \approx K \cdot p$$

При высоких давлениях адсорбата  $K \cdot p \gg 1$

$$C_{adoc} \rightarrow C_{\Sigma}; \quad \Gamma_{adoc} \rightarrow 1$$

Влияние давления (концентрации) газов на количество адсорбируемого компонента учитывается с помощью ***изотерм адсорбции*** (Рис. 6.2).

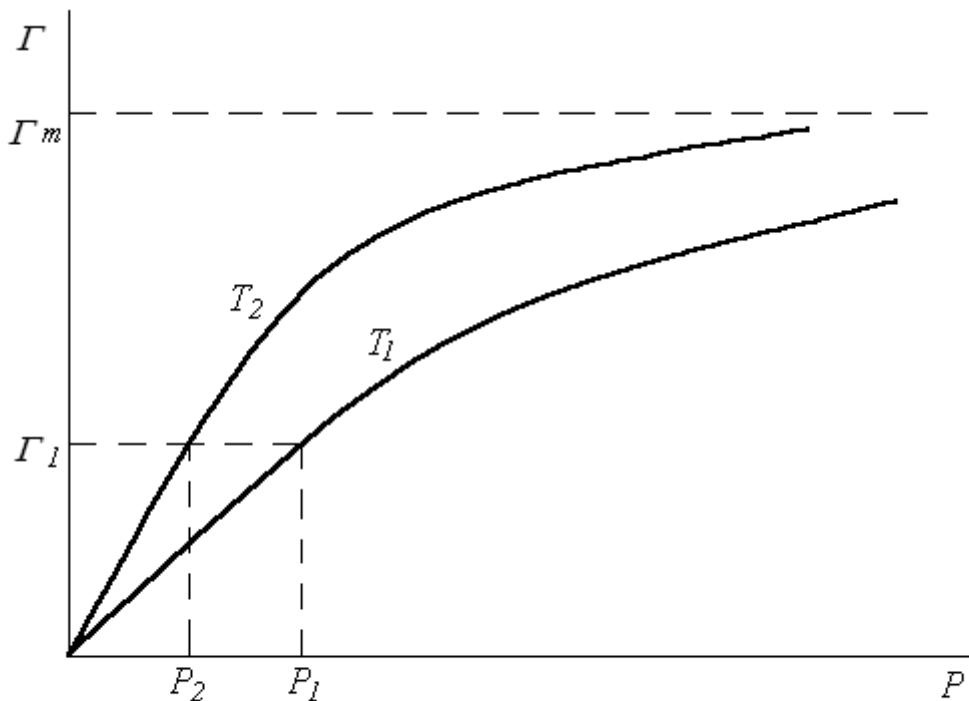


Рисунок 2. - Изотермы адсорбции,  $T_2 < T_1$

При низких давлениях газов (или концентрациях веществ в растворах) адсорбция возрастает пропорционально давлению (концентрации), т.е. изотермы имеют линейный характер. Затем возрастание замедляется и, наконец, когда наступает предел насыщения, прекращается. Таким образом, когда насыщение достигнуто, дальнейшее повышение давления (концентрации) практически уже не влияет на количество адсорбированного газа. Следовательно, изотерма адсорбции Лэнгмюра графически представляет собой гиперболу асимптотически приближающуюся к пределу, соответствующему максимальной степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами  $\Gamma_m$ . При этом количество адсорбированного вещества (в молях на 1 г адсорбента), покрывающего поверхность плотным монослоем, называется ***емкостью монослоя***. Зная площадь  $S_{\mu}$ , занимаемую одной молекулой и плотность монослоя  $a_m$  можно определить удельную поверхность адсорбента  $S_{y\vartheta}$ .

$$S_{y\vartheta} = a_m \cdot S_{\mu} \cdot N_A,$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

С увеличением температуры ( $T_1 > T_2$ , рис. 6.2) адсорбирующая способность поверхности снижается – изотерма адсорбции  $T_1$  идет ниже изотермы  $T_2$  и степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами  $\Gamma_1$  достигается при большем внешнем давлении ( $p_1 > p_2$ , рис. 6.2).

Газы, обладающие в жидким состоянии более высокой температурой кипения, адсорбируются сильнее при прочих равных условиях.

Для аналитического описания адсорбции используют различные уравнения. Наиболее известным из них является ***уравнение Фрейндлиха***:

$$C_{ad} = a \cdot p^{\frac{1}{n}},$$

где  $a$ ,  $n$  – эмпирические коэффициенты, постоянные для системы поверхность–адсорбат при данной температуре. При низких давлениях (в условиях среднего и высокого вакуума) это уравнение преобразуется в простое соотношение

$$C_{ad} = a \cdot p,$$

где  $a$  – эмпирический коэффициент,  $p$  – давление газа.

Изотермы адсорбции для растворов аналогичны изотермам для газов, и для них справедливо выражение:

$$C_{ad} = aC,$$

где  $C$  – концентрация растворенного вещества.

Однако при адсорбции веществ из растворов кроме растворенного вещества адсорбируются еще и молекулы растворителя, что приводит к искажению вида изотерм.

Адсорбция зависит от растворимости вещества в данном растворителе. Обычно сильнее адсорбируются из растворов те вещества, которые меньше растворимы в данном растворе. Адсорбируемые вещества влияют на поверхностное натяжение растворителя и, следовательно, смачивание поверхности раствором. Вещества, которые сильно уменьшают поверхностное натяжение, называются **поверхностно-активными веществами** (ПАВ). Одним из примеров ПАВ могут служить различного рода моющие средства, например, мыло.

### 6.3 Особенности адсорбции веществ из растворов

Если растворенное вещество адсорбируется на поверхности твердого адсорбента в относительно большем количестве, чем растворитель, то адсорбция называется **положительной**. Ее величина тем больше, чем разность полярностей между адсорбентом и растворителем. К **неполярным адсорбентам** принадлежат уголь, графит, тальк и др. К **полярным адсорбентам** относятся силикагель, различные глины. Полярный растворитель – вода, неполярный – бензол.

Возможны четыре типа адсорбционных систем (рис. 6.3).

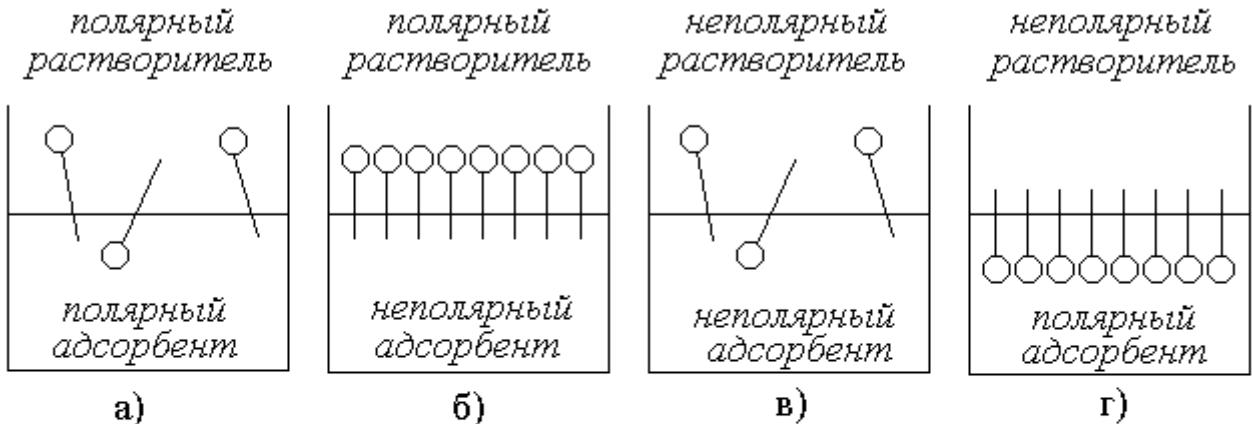


Рисунок 3.- Влияние природы растворителя и адсорбента на величину адсорбции ПАВ.

- а - полярный растворитель - полярный адсорбент;
- б - полярный растворитель - неполярный адсорбент;
- в - неполярный растворитель - неполярный адсорбент;
- г - неполярный растворитель - полярный адсорбент.

Как видно из рис. 6.3, максимальная положительная адсорбция будет наблюдаться только в адсорбционных системах (б) и (г).

В адсорбционной системе (б) молекулы поверхности активного вещества (ПАВ) своими полярными группами втягиваются в полярный растворитель, а неполярным – в неполярный адсорбент, следствием чего является строгая вертикальная ориентация их на границе раздела, т.е. образование мономолекулярного слоя.

В адсорбционной системе (г) молекулы ПАВ своими полярными группами ориентируются в сторону адсорбента, а неполярными – в неполярный растворитель, образуя такой же мономолекулярный слой (рис. 3.г). Что касается адсорбционных систем (а) и (в), то в каждой из них неполярные группы молекул ПАВ выталкиваются, а полярные втягиваются растворителем и адсорбентом, в результате чего не может установиться их строгая вертикальная ориентация на границе раздела фаз, а потому положительная адсорбция в этом случае имеет минимальное значение (а). В системе (в) адсорбция растворителя преобладает над адсорбией растворенного вещества. В этом случае адсорбцию называют *отрицательной*.

#### 6.4 Адсорбция электролитов на поверхности твердого вещества

Наиболее характерными особенностями адсорбции электролитов на поверхности твердых адсорбентов являются ее специфичность и обменный характер. Специфичность состоит в том, что на поверхности данного адсорбента адсорбируются преимущественно катионы и анионы. Факторы, обуславливающие специфичность адсорбции электролитов, характеризуются знаком заряда поверхности адсорбента, валентностью ионов, величиной их радиуса и степенью сольватации.

Знак заряда поверхности адсорбента зависит от природы границы раздела растворитель – твердый адсорбент и от условий приготовления адсорбента. В

качестве адсорбента наибольшее распространение получил активированный уголь. Это – пористое вещество, состоящее из углерода с небольшим количеством примесей которые играют очень важную роль при адсорбции. Процесс активирования угля заключается в его термообработке без доступа воздуха, в результате чего из угля удаляются содержащиеся в нем смолы и повышается пористость.

В зависимости от температуры обработки активированный уголь может адсорбировать преимущественно кислоты (беззольный уголь, активированный при температуре  $800^0\text{C}$ ) или, наоборот, основания (уголь, нагретый до  $450\text{--}500^0\text{C}$ ). Это объясняется тем, что на поверхности угля при термообработке образуются поверхностные соединения – окислы, имеющие основной или кислый характер.

Активированный уголь – гидрофобный неполярный адсорбент, он хорошо адсорбирует неполярные растворители, а в водных растворах кислот он является хорошим их адсорбентом (рис 6.3.6).

На величину адсорбции ионов влияет их валентность и степень сольватации. Это влияние качественно определяется следующими правилами:

- 1) чем выше валентность иона, тем больше его адсорбция при данных условиях;
- 2) при одинаковой валентности ионов и одинаковых условиях лучше адсорбируются те ионы, радиус которых в сольватированном состоянии меньше.

С уменьшением радиуса иона увеличивается степень его гидратации, т.е. увеличивается радиус иона в гидратированном состоянии и уменьшается адсорбция при прочих равных условиях.

В адсорбции электролитов важную роль играет обмен ионами.

## **6.5 Контрольные вопросы**

1. Что такое адсорбция, десорбция, адсорбент, адсорбат?
2. Пояснить механизм физической и химической адсорбции?
3. Как и почему температура влияет на физическую и химическую адсорбции?
4. Что определяет изотерма адсорбции Лэнгмюра?
5. Что такое удельная поверхность адсорбента?
6. Как адсорбция зависит от концентрации раствора и растворимости вещества?
7. Что такое поверхностно-активные вещества?
8. Что такое положительная и отрицательная адсорбция?
9. Что влияет на величину адсорбции ионов?
10. Привести примеры эффективных адсорбентов. Чем объясняется их эффективность?

## **6.6 РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ «АДСОРБЦИЯ»**

### **Цель работы**

Провести исследование адсорбции из растворов различной концентрации посредством активированного угля.

На основании проведенного эксперимента построить изотерму адсорбции растворов уксусной кислоты различной концентрации на активированном угле в координатах: величина адсорбции – равновесная концентрация. Применяя уравнение Фрейндлиха, найти константы  $a$  и  $\frac{1}{n}$ , входящие в это уравнение и количественно характеризующие процесс адсорбции. Сделать вывод о характере адсорбции и возможностях использования этого уравнения.

### **Необходимые реактивы, посуда**

- 1) растворы уксусной кислоты разной концентрации;
- 2) раствор гидроокиси натрия 0,1Н;
- 3) спиртовый раствор фенолфталеина 0,2 %, пипетка;
- 4) активированный уголь;
- 5) мерные колбочки объемом 100 мл;
- 6) конические колбочки для титрования, пробки к ним;
- 7) воронки стеклянные для фильтрования;
- 8) фильтры бумажные;
- 9) мерные цилиндры на 50, 100 мл;
- 10) пипетки с резиновым шлангом и грушей;
- 11) бюретки;
- 12) фарфоровые ступки, пестики.

### **Приготовление растворов гидроокиси натрия и уксусной кислоты различной концентрации**

Все необходимые для работы растворы готовятся очень тщательно и аккуратно лаборантом незадолго до проведения лабораторной работы.

Для приготовления 1 л 0,1Н раствора  $\text{NaOH}$  необходимо взять навеску свежего твердого  $\text{NaOH}$  с точностью до 4,0 г, поместить в мерную колбу, растворить вначале в небольшом количестве дистиллированной воды и довести объем раствора до метки однолитровой мерной колбы. Раствор следует закрыть пробкой, чтобы он не насыпался углекислотой из воздуха. Растворы уксусной кислоты готовят из концентрированной 99,8 % кислоты ( $\rho=1,0503 \text{ г/мл}$ , 17,45 моль/л). Вначале готовят раствор сравнительно большой концентрации. Рассчитаем, какое количество концентрированной уксусной кислоты необходимо взять для приготовления 100 мл 2Н раствора.

$$\frac{x \cdot 17,45}{100} = 2N \quad x = \frac{2 \cdot 100}{17,45} = 11,5$$

Следовательно, для приготовления 100 мл  $2H$  раствора уксусной кислоты необходимо взять 11,5 мл концентрированной уксусной кислоты и разбавить её дистиллированной водой до метки в 100 мл мерной колбы.

*Растворы рабочих концентраций готовят путем разбавления. В табл.6.1 приведены количества  $2H$  уксусной кислоты, необходимые для приготовления растворов  $0,4H$ ;  $0,3H$ ;  $0,2H$ ;  $0,25H$ ;  $0,1H$ ;  $0,05H$ ;  $0,01H$ . Объемы рабочих растворов 100 мл.*

Таблица 6.1. Количество  $2H$  уксусной кислоты ( $x_{1,2,3\dots 7}$ ), необходимые для приготовления разбавленных растворов

Номер колбочки	Количество $2H$ мл кислоты	Концентрация полученного раствора, $H$	Формула для расчета
1	0,50	0,01	$x_1 = \frac{100 \cdot 0,01}{2}$ $x_1 = 0,5$
2	1,00	0,02	
3	2,50	0,05	
4	5,00	0,10	
5	100	0,20	
6	12,5	0,25	
7	15,0	0,30	
8	20,0	0,40	

### Ход выполнения работы

Получив у преподавателя колбочку с раствором уксусной кислоты, определяют ее начальную концентрацию методом титрования.

Затем, взяв определенный объем этой кислоты и небольшое количество активированного угля, проводят процесс адсорбции в течение определенного времени. Для более быстрого установления адсорбционного равновесия колбу следует встряхивать в течение 30 мин. По истечении этого времени уголь отфильтровывают и определяют снова концентрацию кислоты после адсорбции (равновесную концентрацию).

Последовательность выполнения работы:

1) отмерить 50 мл кислоты мерным цилиндром и вылить ее в коническую колбу (пронумерованную № 1);

2) поместить в неё 1 г активированного угля, предварительно измельчив его в фарфоровой ступке, закрыть колбу пробкой и встряхивать в течение 30 мин.;

3) одновременно с этим нужно взять 10 мл исходного раствора кислоты, поместить в другую коническую колбу (пронумерованную № 2), добавить две капли фенолфталеина и оттитровать кислоту раствором щелочи ( $0,1H$ ) до появления устойчивой розовой окраски (почти красной). В начале титрования можно добавлять по 0,4–0,5 мл щелочи для растворов № 5, 6, 7, 8, после каждого добавления щелочи встряхивать колбочку с раствором. В конце титрования, когда окраска начинает появляться заметно, но исчезает через 0,5–1,0 с, раствор гидроксида добавлять каплями. При титровании растворов № 1, 2, 3, 4 гидроокись натрия в колбочку с кислотой добавлять очень осторожно на протяжении всего титрования, т.е. отдельными каплями.

Концентрацию уксусной кислоты определить по формуле:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2, \quad (1)$$

где  $C_1$  – нормальная концентрация кислоты, моль/л;

$V_1$  – объем кислоты, взятой для титрования, мл;

$C_2$  – нормальная концентрация гидроокиси натрия, моль/л;

$V_2$  – объем гидроокиси, использованной на нейтрализацию кислоты, мл.

Титрование следует провести дважды и взять среднее значение количества гидроокиси натрия, необходимой на титрование.

Провести расчет исходной концентрации уксусной кислоты по формуле (1).

4) после установления **исходной** концентрации раствора, провести фильтрование угля с кислотой, первые порции фильтрата удалить и определить методом титрования **равновесную** концентрацию уксусной кислоты после адсорбции, взяв из колбы 10 мл фильтрата и, добавив в него две капли фенолфталеина (тоже дважды).

Результаты занести в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Форма записи, результатов, полученных при титровании

№ колбочки с исходной концентрац ией уксусной кислоты	Результаты титрования					
	до адсорбции			после адсорбции		
	объем взятого раствора кислоты, мл $V_1$	объем израсходов анного 0,1 раствора щелочи, мл $V_2$	концентрац ия кислоты, моль/л $C_{ucx}$	объем взятого раствора кислоты, мл $V_1$	объем израсходов анного 0,1 раствора щелочи, мл $V_2$	концентрац ия кислоты, моль/л $C_{равн}$
1	10			10		
2	10			10		
3	10			10		
4	10			10		
5	5			5		
6	5			5		
7	5			5		
8	5			5		

Примечание: каждая бригада студентов (3 человека) исследует раствор одной концентрации, результаты всех исследований вносятся в данную таблицу. В отчетах по работе обязательно указывается номер колбочки с раствором кислоты, которую исследует данная бригада.

Последовательность расчета:

1) начальные и равновесные концентрации уксусной кислоты определить по формуле (1);

2) вычислить количество адсорбированной кислоты Г по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_{ucx} - C_{равн}}{m} \cdot V \cdot 1000, \quad (2)$$

где  $C_{ucx}$ ,  $C_{равн}$  – исходные и равновесные концентрации раствора кислоты, моль/л;

$V$  – объем кислоты (0,05 л);

$m$  – масса адсорбента (1 г);

3) найти логарифм значений равновесных концентраций растворов и логарифмы значений адсорбированных количеств кислоты;

4) вычислить величину относительной адсорбции ( $\Gamma_{отн}\%$ ) по формуле:

$$\Gamma_{отн}\% = \frac{C_{ucx} - C_{равн}}{C_{ucx}} \cdot 100, \quad (3)$$

Экспериментальные и расчетные данные записать в табл.6.3

Таблица 6.3. Форма записей данных, полученных при расчете

Номера растворов	Концентрация кислоты, моль/л		Адсорбция $\Gamma$ , моль/л	$\lg C_{ucx}$	$\lg \Gamma$	Относительная адсорбция, $\Gamma_{отн}\%$
	до адсорбции и $C_{ucx}$	после адсорбции и $C_{равн}$				

5) по полученным данным построить изотерму адсорбции, откладывая на оси ординат значение адсорбции  $\Gamma$ , а на оси абсцисс – значение  $C_{ucx}$ ;

Построить зависимость  $\Gamma_{отн}$  от  $C_{ucx}$ .

6) определить графически константы уравнения Фрейндлиха для растворов

$$\frac{x}{m} = a C_{ucx}^{1/n},$$

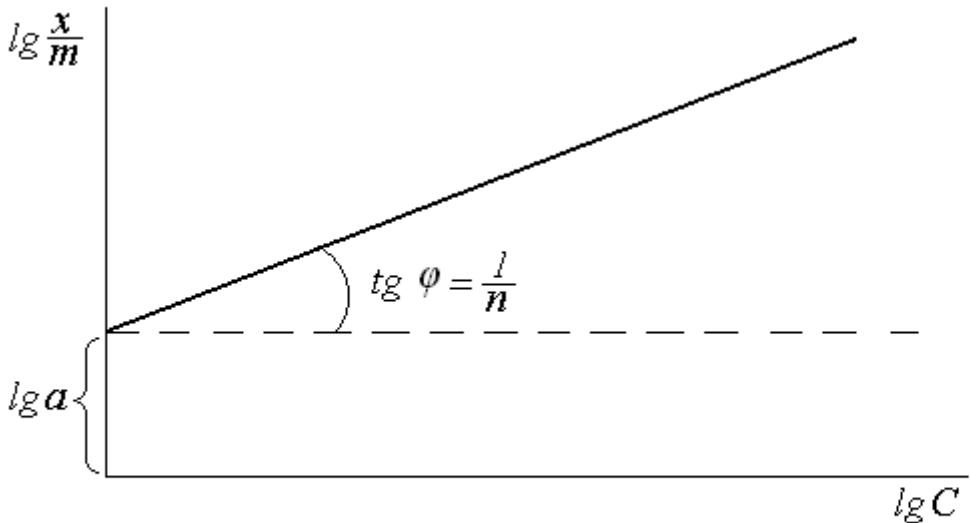
где:  $\frac{x}{m}$  – количество вещества, адсорбированное массой адсорбента

$C$  – концентрация раствора;

$a$  и  $n$  – константы, характерные для данного процесса адсорбции.

Построить изотерму адсорбции в логарифмических координатах (рис. 6.4)

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + \frac{1}{n} \lg C$$



**Рисунок 4 . - Изотерма адсорбции в логарифмических координатах .**

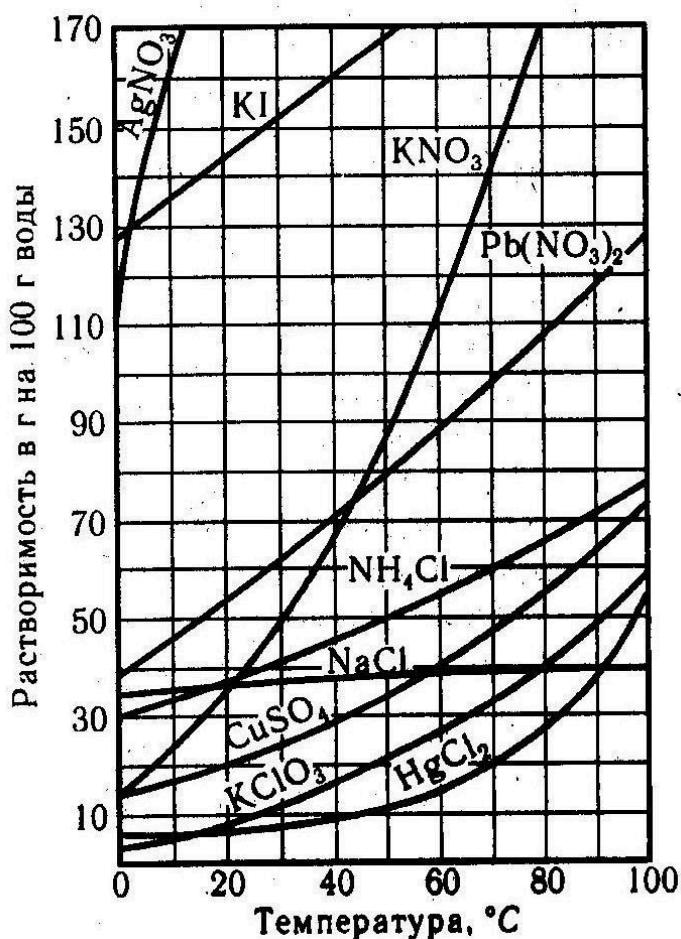
Для этого вначале рассчитать эти коэффициенты по двум значениям концентраций и соответствующим им значениям адсорбции, а затем, составив систему двух уравнений прямой (из логарифмических координат), найти угловой коэффициент прямой (коэффициент  $\frac{1}{n}$  уравнения Фрейндлиха). Затем, взяв одно из этих уравнений, определить величину  $a$ .

На основании проведенных исследований и расчетов сделать соответствующие выводы.

## **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Коровин Н.В. Общая химия: Учебное пособие для вузов – М. Высш.шк. 2006.
2. Глинка Н.Л. Общая химия – М. “Химия”, 1972.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим. технол. спец. вузов – М. Высш.шк. 2002.
4. Глазов В.М. Основы физической химии. – М.: Высш. шк., 1981.
5. Даниэльс Ф. Олберти Р. – Физическая химия. – М.: Изд–во "Мир", 1978.
6. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – М.: Высш. шк., 1973.
7. Васильева З.Г. и др. Лабораторные работы по общей и неорганической химии: Учебное пособие для вузов. – Л: Химия, 1986.
8. Чикин Е.В. Химия: Учебное пособие – Томск, ТУСУР, 2005.

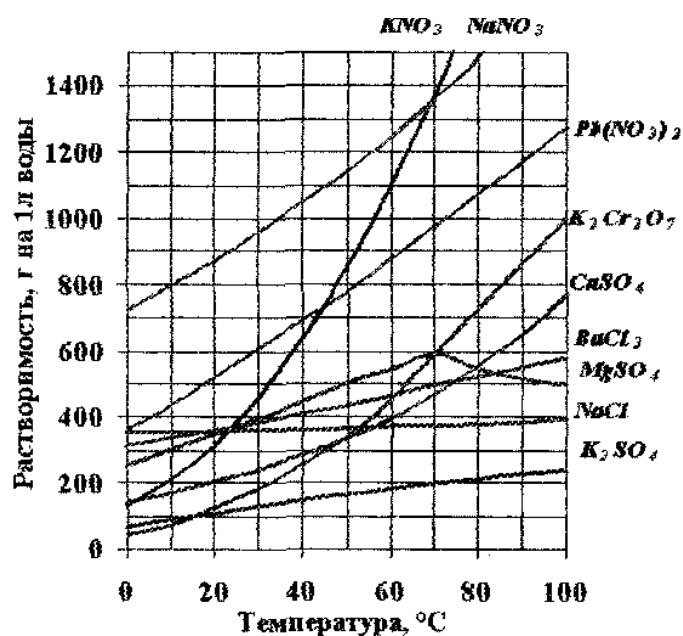
## ПРИЛОЖЕНИЯ



**Рис. 7.4. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры.**

Приложение 1

### Кривые растворимости солей



Вещество	Растворимость (в г на 1 л воды) вещества при различных Температура (в $^{\circ}\text{C}$ )					
	0	10	20	30	40	50
$\text{BaCl}_2$	316	337	362	387	412	437
$\text{CuSO}_4$	142	172	205	244	287	337
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	46,8	77,5	124,8	182	259	
$\text{KNO}_3$	131	212	316	460	639	855
$\text{K}_2\text{SO}_4$	71,8	93	111	130	148	165,5
$\text{MgSO}_4$	255	304	351	397	447	504
$\text{NaCl}$	357	357	359	361	364	368
$\text{NaNO}_3$	727	799	876	961	1049	1141
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	364		522		694	

Вещество	60	70	80	90	100
$\text{BaCl}_2$	464		522		582
$\text{CuSO}_4$	395		555		770
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	455,6		730,1		1000
$\text{KNO}_3$	1101	1375	1688	2049	2436
$\text{K}_2\text{SO}_4$	182		214		241
$\text{MgSO}_4$	548	592	548		502
$\text{NaCl}$	372	375	381	387	394
$\text{NaNO}_3$	1247		1490		1760
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	880		1074		1273

## Приложение 2

### Массовые доли кислот и щелочей в водных растворах

и их плотности при 20  $^{\circ}\text{C}$

Массо- вая до- ля, %	Плотность растворов, $\text{кг}/\text{м}^3$							
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HCl}$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{NaOH}$	$\text{KOH}$	$\text{NH}_4\text{O}$ $\text{H}$
1	1005	1003	1004	1004	1000	1010	1007	994
2	1012	1008	1009	11009	1001	1021	1017	990
3	1018	1013	1015	1015	1003	1032	1026	985
4	1025	1018	1020	1020	1004	1043	1035	981
5	1032	1023	1026	1026	1006	1054	1044	977
6	1039	1028	1031	1031	1007	1065	1053	973
7	1045	1033	1037	1037	1008	1076	1062	969
8	1052	1038	1043	1043	1010	1087	1072	965
9	1059	1043	1049	1049	1011	1098	1081	961
10	1066	1047	1054	1054	1013	1109	1090	958
12	1080	1057	1066	1066	1015	1131	1109	850
14	1095	1068	1078	1078	1018	1153	1128	943

16	1109	1078	1090	1090	1021	1175	1148	936
18	1124	1088	1103	1103	1024	1197	1167	930
20	1139	1098	1115	1115	1026	1219	1186	923
22	1155	1108	1128	1128	1029	1241	1206	916
24	1170	1119	1140	1140	1031	1263	1226	910
26	1186	1129	1153	1153	1034	1285	1247	904
28	1202	1139	1167	1167	1036	1306	1267	898
30	1219	1149	1180	1180	1038	1328	1288	892
35	1260	1174	1214	1214	1044	1380	1341	
40	1303	1198	1246	1246	1049	1430	1396	
45	1348		1278	1278	1053	1478	1452	
50	1395		1310	1310	1058	1525	1511	
55	1445		1339	1339	1061			
60	1498		1367	1367	1064			
65	1553		1391	1391	1067			
70	1611		1413	1413	1069			
75	1669		1434	1434	1070			
80	1727		1452	1452	1070			
85	1779		1469	1469	1069			
90	1814		1483	1483	1066			
92	1824		1487	1487	1064			
94	1831		1491	1491	1062			
96	1836		1495	1495	1059			
98	1836		1501	1501	1055			
100	1831	•	1513	1513	1050			

**Приложение 3**  
**Массовые доли солей в водных растворах и их плотности при 20 °C**

Массовая доля, %	Плотности растворов, кг/м <sup>3</sup>					
	CaCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	1007	1009		1005	1009	1008
2	1015	1019	1019	1013	1019	1016
4	1032	1040	1039	1027	1040	1035
6	1049	1062	1060	1041		1054
8	1066	1084	1082	1056	1082	1072
10	1084	1107	1103	1071		1092
12	1102	1131	1126	1086	1124	1111
14	1120	1155	1148	1101	1146	1131
16	1139	1180	1172	1116		1151
18	1158	1206	1200	1132		
20	1178		1220	1148		

## Приложение 4

Степень диссоциации электролитов в 0.1 н. раствора при 18 °С

Для сильных электролитов приведены их кажущиеся степени диссоциации. Числа для многоосновных кислот относятся к первой ступени диссоциации.

Кислота	Степень диссоциации, %	Основание. Соль.	Степень диссоциации, %
<b>HNO<sub>3</sub></b>	<b>92</b>	<b>KON</b>	<b>89</b>
<b>HCl</b>	<b>91</b>	<b>NaOH</b>	<b>84</b>
<b>HBr</b>	<b>90</b>	<b>Ba(OH)<sub>2</sub></b>	<b>80</b>
<b>HI</b>	<b>90</b>	<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>78</b>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>58</b>	<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	<b>1,3</b>
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>36</b>	<b>K<sup>+</sup>A<sup>-</sup>(NaCl)</b>	<b>83</b>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>	<b>20</b>	<b>K<sup>+</sup><sub>2</sub>A<sup>2-</sup>(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	<b>75</b>
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>1,3</b>	<b>K<sup>2+</sup>A<sup>-</sup><sub>2</sub>(BaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>75</b>
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>0,17</b>	<b>K<sup>+</sup><sub>3</sub>A<sup>3-</sup>(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)</b>	<b>65</b>
<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>0,07</b>	<b>K<sup>3+</sup>A<sup>-</sup><sub>3</sub>(AlCl<sub>3</sub>)</b>	<b>65</b>
<b>H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub></b>	<b>0,01</b>	<b>K<sup>2+</sup>A<sup>-</sup><sub>2</sub>(CuSO<sub>4</sub>)</b>	<b>40</b>
<b>HCN</b>	<b>0,007</b>		

Характеристики адсорбентов

Приложение 5

Адсорбент	Диаметр пор, ° А	Объем пор, мл/г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Алюмосиликатный катализатор	66	0,68	417
Боксит	68	0,28	162
Оксись алюминия активированная	60	0,45	295
— « —	61	0,17	112
— « —	98	0,19	78
Силикагель	21	0,4	762
Уголь активированный	22	0,4	729
— « —	57	0,69	479
— « —	30	0,48	692