

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И  
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)  
Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга (РЭТЭМ)

**М.В. Тихонова**

## **ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ**



Томск-2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И  
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)  
Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга (РЭТЭМ)

УТВЕРЖДАЮ

Зав.кафедрой РЭТЭМ, д.т.н.

\_\_\_\_\_ В.И. Туев

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

## **ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ**

**(учебно-методическое пособие для проведения лабораторных работ  
и организации самостоятельной работы студентов)**

Разработчик:

Старший преподаватель каф. РЭТЭМ

\_\_\_\_\_ М.В. Тихонова

УДК 544

ББК 24.5

Тихонова М.В. Лабораторные работы по химии: учебно-методическое пособие / М.В. Тихонова. – Томск: ТУСУР, 2018. - 50 с.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 11.03.03 «Конструирование и технология электронных средств», 20.03.01 «Техносферная безопасность», 27.03.05 «Инноватика», 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника», 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика», 27.03.02 «Управление качеством», 27.03.03 «Системный анализ и управление», 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника». Включает теоретические основы физической химии, методические указания по выполнению и оформлению лабораторных работ, контрольные вопросы, список рекомендуемой литературы.

© Тихонова М.В., 2018

©Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2018

## Содержание

<b>Введение</b>	5
<b>1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА</b>	7
1.1. Теоретическая часть	7
1.2. Руководство к лабораторной работе №1 «Определение теплового эффекта реакции нейтрализации»	9
1.3. Контрольные вопросы	13
<b>2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ</b>	15
2.1. Теоретическая часть	15
2.2. Руководство к лабораторной работе №2 «Скорость химической реакции. Химическое равновесие»	17
2.3. Контрольные вопросы	23
<b>3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ</b>	25
3.1. Теоретическая часть	25
3.2. Руководство к лабораторной работе №3 «Электролиз. Коррозия»	28
3.3. Контрольные вопросы	32
<b>4. РАСТВОРЫ</b>	35
4.1. Теоретическая часть	35
4.2. Руководство к лабораторной работе №4 «Растворы»	37
4.3. Контрольные вопросы	41
<b>5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ</b>	43
5.1. Теоретическая часть	43
5.2. Руководство к лабораторной работе №5 «Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы»	46
5.3. Контрольные вопросы	48
<b>6. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ</b>	49
<b>7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	50

## Введение

**Целью изучения дисциплины «Химия»** является изучение химических систем и фундаментальных законов химии с позиций современной науки, формирование навыков экспериментальных исследований для изучения свойств веществ и их реакционной способности.

**Задачи изучения курса:**

- изучение химических систем;
- изучение фундаментальных законов химии;
- изучение свойств веществ и их реакционной способности.

**Изучение дисциплины направлено на формирование компетенций:**

- **ОПК-1** (способность представлять адекватную современному уровню знаний научную картину мира на основе знания основных положений, законов и методов естественных наук и математики).
- **ОПК-2** (способностью выявлять естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлекать для их решения соответствующий физико-математический аппарат).
- **ОПК-5** (способностью использовать основные приемы обработки и представления экспериментальных данных).
- **ОПК-7** (способность применять знания математики, физики, естествознания, химии и материаловедения, теории управления и информационные технологии в инновационной деятельности).
- **ОПК-10** (способность к познавательной деятельности).
- **ПК-2** (способностью применять знание этапов жизненного цикла изделия, продукции или услуги).

По результатам изучения дисциплины студент должен:

- **знать:** основные этапы познавательной деятельности; методы познавательной деятельности в области химии; основные понятия и законы химии, теоретические основы строения вещества, свойства веществ и их реакционную способность, условия протекания реакций, факторы, влияющие на скорость и направление протекания реакции, энергетические изменения в процессе протекания реакции, способы выражения концентраций и свойства растворов электролитов и неэлектролитов, определение кислотности среды, закономерности протекания электрохимических процессов, процессы коррозии металлов и методы защиты от коррозии;
- **уметь:** самостоятельно организовывать познавательную деятельность в области химии, использовать теоретические знания для решения практических задач, для интерпретации результатов эксперимента;
- **владеть:** навыками экспериментальной познавательной деятельности, постановки и проведения эксперимента, обработки результатов эксперимента и их анализа.

Целью проведения лабораторных работ по дисциплине «Химия» является формирование следующих практических умений и навыков:

- самостоятельное определение целей и задач эксперимента исходя из плана работы и теоретических предпосылок;

- организация работы в команде и формирование коммуникативных навыков;
- организация дополнительных этапов проведения эксперимента для получения удовлетворительного результата;
- построение графических зависимостей и обработка результатов эксперимента;
- применение законов, закономерностей и правил для интерпретации результатов эксперимента;
- самостоятельное формулирование выводов;
- анализ сходимости полученных результатов эксперимента с теоретическими возможными;
- составление отчета о проведенном исследовании.

# 1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

## 1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Химическая термодинамика* изучает возможность самопроизвольного протекания реакций, определяет энергетические эффекты протекания химических процессов, и условия протекания реакций.

*Химическая система* – это совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, реально или мысленно отделенная от окружающей среды. *Открытая система* – это система, которая обменивается с окружающей средой веществом и энергией. *Закрытая система* – это система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не может обмениваться веществом. *Изолированная система* – система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

*Равновесное состояние* системы – это такое состояние, когда все термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно во времени.

*Равновесный процесс* – процесс, при котором система проходит последовательный ряд равновесных состояний.

*Необратимый процесс* – процесс, проведение которого связано с передачей системой окружающей среде (или наоборот) энергии в форме тепла, работы и т.д.

*Обратимый процесс* – равновесный процесс, который можно провести в прямом и обратном направлении так, что во внешней среде не происходит изменений в форме тепла или работы.

*Самопроизвольный процесс* – процесс, который может осуществляться в системе без воздействия со стороны окружающей среды.

*1 закон термодинамики:* теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии и на работу системы над окружающей средой:

$$Q = \Delta U + A$$

где  $Q$  – теплота,  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии,  $A$  – работа.

*Энтальпия  $H$  (кДж/моль)* – это термодинамическая функция, характеризующая теплосодержание системы при постоянном давлении.

Если в результате реакции энтальпия химической системы понижается ( $\Delta H_{\text{реакции}} < 0$ ), то происходит выделение тепла и такая реакция называется *экзотермической*. Если в результате реакции энтальпия системы повышается ( $\Delta H_{\text{реакции}} > 0$ ), то происходит поглощение тепла и такая реакция называется *эндотермической*.

*Тепловой эффект реакции  $\Delta H_{\text{реакции}}$  (кДж)* – количество тепла, выделяющееся или поглощающееся в процессе химической реакции. При постоянном давлении тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы.

Как правило, в термодинамических расчетах используются величины, определенные при *стандартных условиях* (температура 298 К, давление  $10^5$  Па).

Согласно *закону Гесса*, тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит только от начального и конечного состояния веществ. Состояние веществ определяется их природой и агрегатным состоянием.

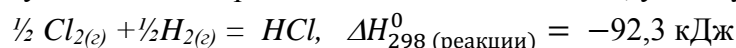
Расчет теплового эффекта реакции производится по *следствию из закона Гесса*: тепловой эффект реакции равен разности сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакции и стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{реакции}) = i \sum \Delta H_{298}^0 (\text{продукт.}) - i \sum \Delta H_{298}^0 (\text{исх.})$$

где  $i$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, а  $\Delta H_{298}^0$  – стандартные энтальпии (стандартные теплоты) образования веществ.

**Стандартная энтальпия (стандартная теплота) образования вещества  $\Delta H_{298}^0$**  (кДж/моль) – это тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при стандартных условиях. Эти величины определены для многих веществ и являются справочными данными.

**Термохимическое уравнение** – уравнение, в котором указывается тепловой эффект реакции  $\Delta H_{298}^0 (\text{реакции})$ . При этом для удобства могут использоваться дробные стехиометрические коэффициенты, а также указываются агрегатные состояния веществ, участвующих в реакции.



**Энтродия  $S$**  (Дж/моль·К) – термодинамическая функция, являющаяся мерой беспорядка в системе. Она зависит от природы вещества, его агрегатного состояния, температуры, давления и т.д.

Изменение энтропии в процессе химической реакции равно разности сумм стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta S_{298}^0 (\text{реакции}) = i \sum S_{298}^0 (\text{прод.}) - i \sum S_{298}^0 (\text{исх.})$$

где  $i$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, а  $S_{298}^0$  – стандартные энтропии образования веществ. **Стандартная энтропия вещества  $S_{298}^0$**  (Дж/моль·К) определена для многих соединений и является справочной величиной.

**Самопроизвольный процесс** – процесс, который может осуществляться в системе без воздействия со стороны окружающей среды.

Движущей силой реакции является уменьшение энергии системы в процессе реакции, то есть, как правило, самопроизвольно идут экзотермические процессы, где  $\Delta H_{298}^0 (\text{реакции}) < 0$ . Однако и эндотермические реакции могут идти самопроизвольно, так как движущей силой реакции является также увеличение меры беспорядка системы.

Согласно **2 закону термодинамики**, в изолированных системах самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии, когда  $\Delta S_{298}^0 (\text{реакции}) > 0$ .

**3 закон термодинамики** гласит о том, что в идеальном кристалле при температуре, близкой к абсолютному нулю, энтропия стремится к нулю. Однако, в реальных химических системах энтропия всегда больше нуля из-за наличия постоянного движения и дефектов в кристаллических структурах.

Таким образом, энтальпийный и энтропийный факторы определяют самопроизвольность процесса. Критерием самопроизвольного протекания химической реакции при данных условиях является изменение **энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^0$**  (кДж/моль), которое рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_{298}^0 (\text{реакции}) = \Delta H_{298}^0 (\text{реакции}) - T \Delta S_{298}^0 (\text{реакции})$$

где  $\Delta H_{298}^0 (\text{реакции})$  – изменение энтальпии в процессе реакции или тепловой эффект реакции;  $\Delta S_{298}^0 (\text{реакции})$  – изменение энтропии в процессе реакции.

Если  $\Delta G_{298}^0 (\text{реакции}) < 0$ , то химическая реакция протекает при данных условиях самопроизвольно в прямом направлении, то есть в сторону образования продуктов реакции. Наиболее вероятно протекание реакции при той температуре, при которой будет более отрицательное значение  $\Delta G_{298}^0 (\text{реакции})$ . Если же  $\Delta G_{298}^0 (\text{реакции}) > 0$ , то реакция самопроизвольно в прямом направлении



протекать не будет, но возможно ее протекание в обратном направлении. При  $\Delta G_{298}^0(\text{реакции}) = 0$  система будет находиться в состоянии химического равновесия, возможно протекание и прямой, и обратной реакции.

## 1.2. РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ №1

### «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ»

**Цель работы:** *определить тепловой эффект реакции нейтрализации; доказать справедливость закона Гесса при проведении реакции в одну и две стадии.*

**Приборы и реактивы:** калориметр, термометр, воронка, мерные цилиндры на 100 мл, химический стакан объемом 800 мл.

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

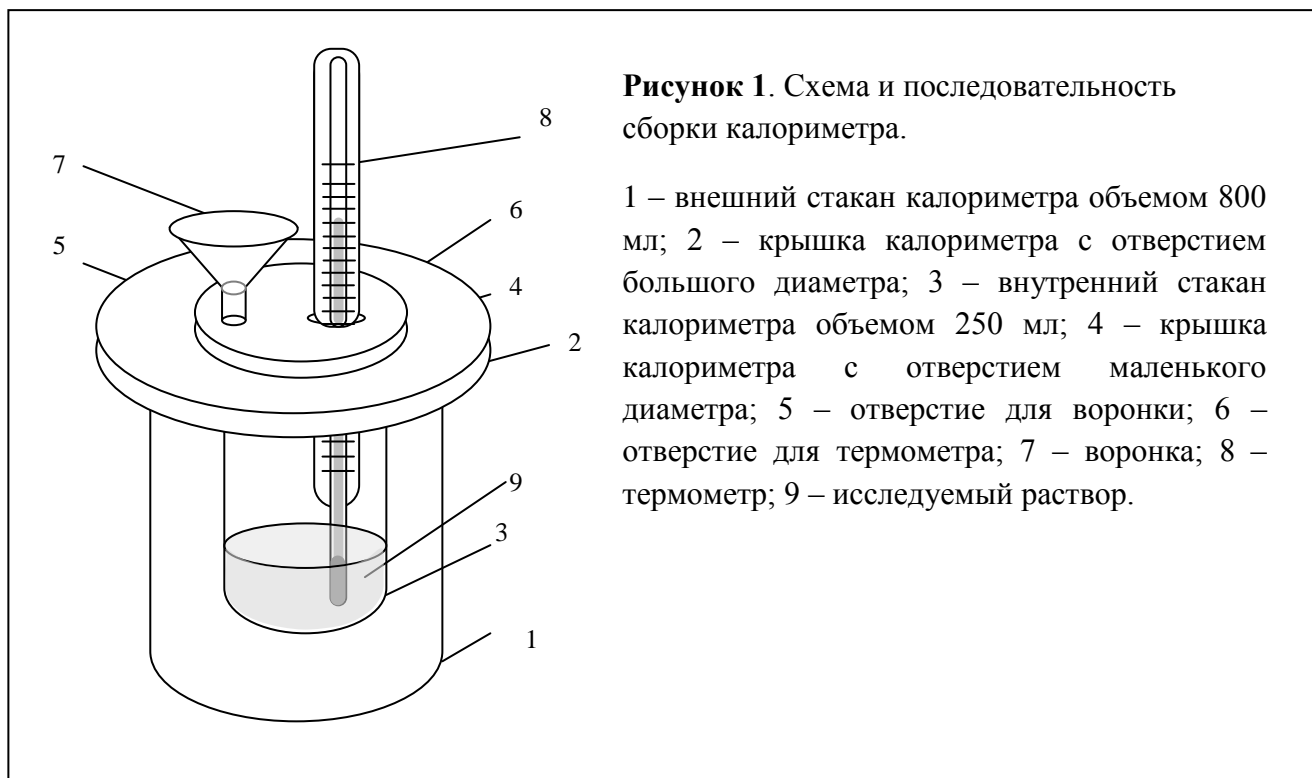
**I стадия.** Для I стадии опыта используются такие объемы кислоты и щелочи, чтобы соотношение количеств реагирующих веществ в молях было равно 1:1. В растворе протекает реакция с образованием кислой соли:



В результате реакции нейтрализации выделяется определенное количество тепла, и температура раствора будет повышаться. При этом тепловой эффект I стадии реакции равен  $\Delta H_1$ .

#### **Выполнение опыта:**

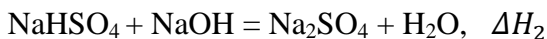
1. В мерный цилиндр через воронку налить 40 мл раствора 0,5М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
2. В другой мерный цилиндр также через воронку налить 20 мл раствора 1М  $\text{NaOH}$ .
3. Собрать калориметр согласно схеме на рисунке 1.
4. Раствор серной кислоты вылить через воронку во внутренний стакан калориметра.
5. С помощью термометра, погруженного в раствор, измерить начальную температуру раствора  $T_1$  (деление термометра 0,1 °С).
6. Приготовить секундомер или часы с секундной стрелкой.
7. **Внимание!** При дальнейшем проведении опыта температура раствора резко начнет повышаться. Максимум достигается в течении 5-7 секунд. Поэтому, прежде чем проводить опыт, необходимо распределить обязанности в микрогруппе: один студент фиксирует температуру на термометре, второй фиксирует время, третий записывает данные.
8. Вылить раствор  $\text{NaOH}$  через воронку во внутренний стакан калориметра и засечь время. Фиксировать изменение температуры в начале опыта через 5 секунд, затем через 10-30 секунд. **Внимание!** Проводить измерения температуры в течении 3-5 минут (или больше!), пока раствор не начнет самопроизвольно охлаждаться. Это происходит очень медленно, поэтому температура может понизиться на 0,1-0,2 °С. С момента падения температуры необходимо фиксировать изменения в течении 1-2 минут.
9. **После проведения опыта раствор не выливать!**



**Рисунок 1.** Схема и последовательность сборки калориметра.

1 – внешний стакан калориметра объемом 800 мл; 2 – крышка калориметра с отверстием большого диаметра; 3 – внутренний стакан калориметра объемом 250 мл; 4 – крышка калориметра с отверстием маленького диаметра; 5 – отверстие для воронки; 6 – отверстие для термометра; 7 – воронка; 8 – термометр; 9 – исследуемый раствор.

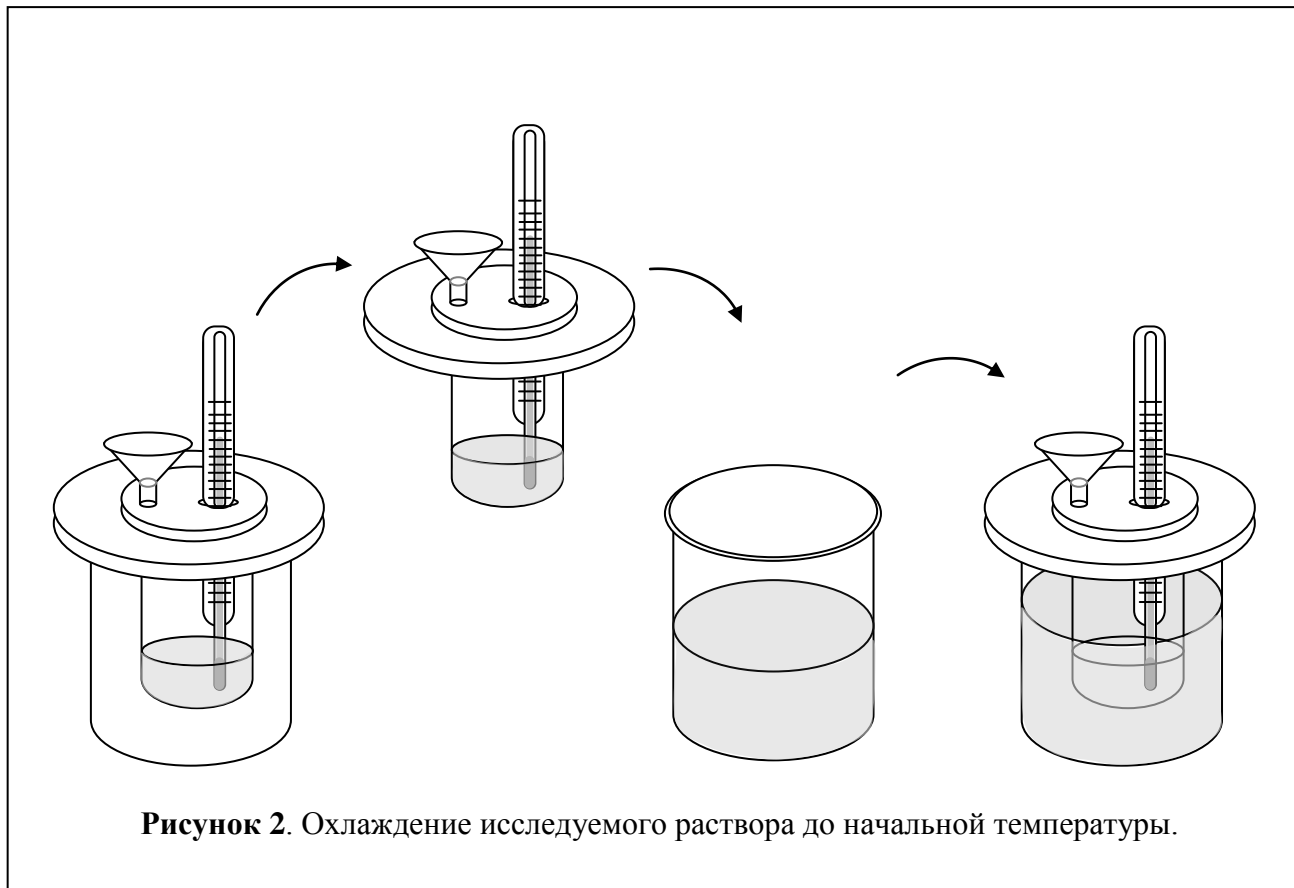
**II стадия.** Во II стадии опыта к раствору кислой соли добавляется такой объем раствора NaOH, чтобы количество вещества гидроксида натрия было равно его количеству в I стадии. В результате реакции образуется нормальная соль:



В этой стадии реакции также выделяется тепло; тепловой эффект стадии будет равен  $\Delta H_2$ .

**Выполнение опыта:**

1. В пустой стакан объемом 800 мл налить холодной воды до половины.
2. Не разбирая внутреннюю часть калориметра, поднять вверх крышку большого диаметра вместе с внутренним стаканом, термометром и воронкой и поместить эту конструкцию в стакан с водой (рисунок 2).
3. Охладить раствор во внутреннем стакане калориметра до начальной температуры  $T_1$ , зафиксированной в I стадии опыта.
4. Переместить конструкцию обратно в калориметр, не разбирая ее.
5. Налить в мерный цилиндр 20 мл раствора 1M NaOH.
6. Вылить раствор через воронку во внутренний стакан калориметра и засечь время.
7. Фиксировать изменения температуры аналогично I стадии опыта.
8. После проведения опыта раствор вылить, промыть внутренний стакан калориметра.



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

В данном опыте берутся такие объемы растворов кислоты и щелочи, что соотношение количеств их веществ составляет 1:2. В таком случае реакция протекает сразу с образованием нормальной соли:



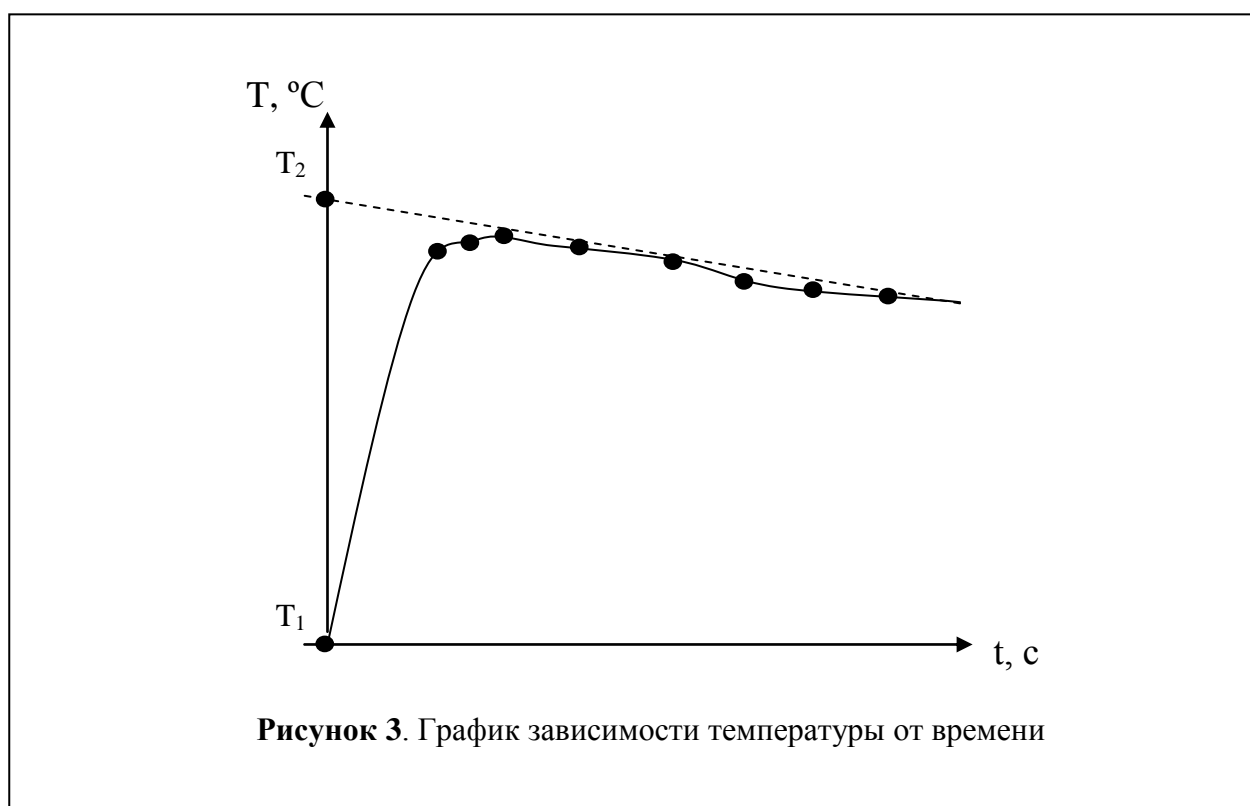
В результате реакции, проводимой в одну стадию, тепловой эффект составит  $\Delta H_3$ .

**Выполнение опыта:**

1. В один мерный цилиндр налить 40 мл раствора 0,5М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в другой – 40 мл раствора 1М  $\text{NaOH}$ .
2. Вылить серную кислоту через воронку во внутренний стакан калориметра и зафиксировать ее начальную температуру  $T_1$ .
3. Добавить через воронку во внутренний стакан калориметра раствор гидроксида натрия и засечь время.
4. Фиксировать изменения температуры аналогично предыдущему опыту.
5. После выполнения опыта тщательно вымыть мерные цилиндры, внутренний стакан калориметра и остальную посуду, термометр протереть и убрать в тубус.

### Задание:

1. По данным опытов построить графики зависимости температуры от времени (рисунок 3).
2. Нанести точки, полученные экспериментальным путем, выбрав за начало координат начальную температуру раствора  $T_1$ . Внимание! При построении графиков необходимо соблюдать масштаб. График чертить размером с тетрадный лист, учитывая особенности его построения.
3. Соединить точки плавными линиями.
4. Так как калориметр не является изолированной системой, в процессе реакции происходят потери энергии в форме тепла. Поэтому максимальную температуру нужно определить графически, методом экстраполяции. К точкам, лежащим на линии охлаждения, провести касательную до пересечения с осью температур (штрих-линия на рисунке).
5. Определить точку пересечения касательной с осью температур  $T_2$ . Значение температуры в этой точке будет максимально возможной температурой этого процесса.



6. Рассчитать изменение температуры для всех опытов по формуле:

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

7. Используя справочные данные из таблицы 1, вычислить тепловой эффект реакции нейтрализации ( $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ) для всех опытов по формулам:

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

где  $V$  – объем раствора, мл;  $d$  – плотность раствора, г/мл;  $C$  – удельная теплоемкость раствора, Дж/г·К;  $\Delta T$  – разность температур, полученная экспериментально; 25 – коэффициент пересчета теплового эффекта при реакции раствора, содержащего 1 эквивалент (1 моль) щелочи; 0,001 – коэффициент пересчета Дж в кДж.

8. Рассчитать суммарный тепловой эффект для реакции, проводимой в две стадии:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

9. Сравнить полученное значение теплового эффекта с тепловым эффектом реакции, проводимой в одну стадию  $\Delta H_3$ .

10. Вычислить относительную ошибку определения теплового эффекта:

$$K = \frac{\Delta H_3 - (\Delta H_1 + \Delta H_2)}{\Delta H_3} \cdot 100\%$$

11. Заполнить таблицу 1:

Таблица 1.

№ опыта		Объем раствора V, мл		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	ΔT	Плотность раствора d, г/мл	Удельная теплоемкость C, Дж/г·К (при 20 °С)	Тепловой эффект ΔH, кДж
		0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1M NaOH						
1	Стадия I						1,027	4,054	
	Стадия II						1,027	3,981	
2							1,027	3,981	

12. Сделать вывод о справедливости закона Гесса. Чем обусловлена погрешность эксперимента?

### 1.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что изучает химическая термодинамика?
2. Дайте определение понятию «химическая система».
3. Перечислите типы химических систем, дайте их характеристику. Приведите примеры.
4. Какие параметры влияют на термодинамическое состояние системы? Что такое стандартные условия?
5. Чем характеризуется термодинамическое равновесие системы?
6. Какие типы термодинамических процессов могут протекать в химических системах? Дайте их характеристику.
7. Сформулируйте 1 закон термодинамики, запишите его математическое выражение. Дайте определение понятиям «теплота», «работа», «внутренняя энергия». Как можно интерпретировать этот закон применительно к химическому процессу?
8. Какая работа чаще всего совершается в химических системах? Как ее можно рассчитать?
9. Дайте определение энтальпии. Как ее можно рассчитать?. Как она обозначается, в чем измеряется?
10. Что такое тепловой эффект реакции? Как он обозначается, в чем измеряется, чему он равен при постоянном давлении? Дайте определение экзо- и эндотермической реакции. Что можно сказать о тепловом эффекте обратимого химического процесса?
11. Что изучает термохимия? Что такое термохимическое уравнение? Перечислите особенности записи термохимических уравнений.
12. Что такое стандартная энтальпия образования вещества? Как она обозначается, в чем измеряется и какие значения может принимать?
13. Сформулируйте закон Гесса. Поясните смысл этого закона на примере химической реакции.
14. Сформулируйте следствие из закона Гесса. Приведите математическое выражение, поясните, для расчета какой величины оно применяется.

15. Что такое энтропия? В чем она измеряется, как обозначается? Как ее можно рассчитать? От каких факторов она зависит?
16. Поясните на примере, как изменяется энтропия вещества при повышении температуры. С чем связаны эти изменения? В каком агрегатном состоянии энтропия самая высокая и почему?
17. Что такое стандартная энтропия вещества, как она обозначается, в чем измеряется?
18. Как можно рассчитать изменение энтропии в процессе химических реакций? Приведите математическое выражение.
19. Сформулируйте 3 закон термодинамики. Почему температура абсолютного нуля считается недостижимой? Может ли энтропия быть меньше нуля?
20. Сформулируйте 2 закон термодинамики. Для каких систем он применим? Может ли реакция протекать с уменьшением энтропии? Какие два фактора являются движущей силой самопроизвольного протекания реакции?
21. Как рассчитать энергию Гиббса? Как она обозначается, в чем измеряется? Для чего используется эта величина? Каковы критерии самопроизвольного протекания реакции в прямом и обратном направлении?

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Химическая кинетика* – раздел химии, который изучает скорость химических реакций и их механизм.

*Гомогенные реакции* протекают в однородной среде, то есть равномерно во всем объеме, заполненном реагентами. *Гетерогенные реакции* протекают в неоднородной среде, между веществами, которые находятся в разных фазах, при этом реакция идет на границе раздела фаз.

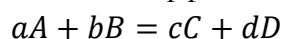
*Скорость химической реакции* – это число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства. Элементарный акт реакции – это столкновение частиц, приводящее к химическому взаимодействию. Скорость реакции характеризуется изменением количества какого-либо из исходных реагентов или конечных продуктов реакции в единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенных реакций скорость реакции выражается как:

$$v = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \mp \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

где  $C_1$  - начальная концентрация вещества;  $C_2$  - конечная концентрация вещества;  $t_1$  - начальный момент времени;  $t_2$  – конечный момент времени. Если скорость реакции оценивается по изменению концентрации исходных реагентов, выражение берется со знаком «-», если по изменению концентрации продуктов реакции – со знаком «+».

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, от их агрегатного состояния, температуры, концентрации реагентов, от наличия катализатора, а также от степени дисперсности (измельченности) вещества или внешнего воздействия (механическая энергия, энергия излучения и т.д.).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов выражается *законом действующих масс (ЗДМ)*: скорость реакции прямопропорциональна произведению концентраций реагентов, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Для реакции



скорость химической реакции будет выражаться как:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

где  $C_A$  - это начальная концентрация вещества  $A$ ;  $C_B$  - начальная концентрация вещества  $B$ ;  $a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции. *Константа скорости реакции* – это скорость реакции при концентрациях всех реагентов, равных 1 моль/л. Она зависит от температуры, природы реагирующих веществ, от наличия катализатора, но не зависит от концентрации исходных реагентов. Уравнение такого вида называется *кинетическим уравнением реакции*. В кинетическом уравнении записываются только концентрации газообразных веществ или веществ, находящихся в растворе, то есть тех веществ, концентрация которых может изменяться в процессе химической реакции. Концентрации твердых веществ считаются постоянными, и равными 1, соответственно, они не учитываются при записи закона действующих масс.

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то закон действующих масс можно записать через давления газов в смеси:

$$v = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b$$

При повышении температуры скорость реакции возрастает, так как увеличивается кинетическая энергия движения частиц и число элементарных актов. Зависимость скорости реакции от

температуры приближенно можно оценить с помощью **правила Вант-Гоффа**: при увеличении температуры на каждые десять градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где  $\gamma$  - это температурный коэффициент скорости реакции;  $v_2$  - скорость реакции при температуре  $T_2$ ;  $v_1$  - скорость реакции при температуре  $T_1$ . **Температурный коэффициент скорости реакции**  $\gamma$  показывает во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов. Он может принимать значения от 2 до 4.

Более точно влияние температуры на скорость химической реакции описывается **уравнением Аррениуса**:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

где  $k$  - константа скорости реакции,  $A$  - предэкспоненциальный множитель (включает в себя фактор столкновения и фактор ориентации частиц),  $T$  - температура,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $E_a$  - энергия активации реакции.

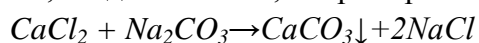
Для того, чтобы при столкновении частиц произошло химическое взаимодействие, они должны обладать достаточным запасом энергии, то есть преодолеть некоторый энергетический барьер, характерный для данной реакции. Однако не все частицы обладают таким запасом энергии, поэтому для протекания некоторых реакций требуется дополнительная энергия.

**Энергия активации**  $E_a$  (кДж/моль) - это избыточная энергия, которой должны обладать частицы для эффективного соударения, приводящего к химической реакции. Она зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции.

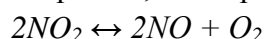
При повышении температуры число частиц, достигших энергетического барьера реакции, увеличивается, следовательно, возрастает скорость химической реакции. Повысить скорость реакции можно также путем снижения энергии активации. Для этого используются катализаторы.

**Катализатор** - это вещество, ускоряющее химическую реакцию, но не влияющее на состав конечных продуктов. Явление ускорения реакции под действием катализаторов называется **катализом**. При добавлении катализатора изменяется путь протекания реакции, образуются промежуточные соединения с низкой энергией активации, что приводит к увеличению скорости реакции.

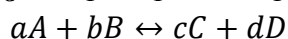
**Необратимые реакции** идут только в прямом направлении и сопровождаются образованием малодиссоциирующего соединения, осадка или газа, например:



**Обратимые реакции** могут протекать и в прямом, и в обратном направлении:



**Химическое равновесие** - это состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Отношение произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных реагентов, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является при данной температуре величиной постоянной и называется **константой равновесия**  $K_C$ . Например, для обратимого процесса



константа равновесия будет иметь следующий вид:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



где  $K_C$  – константа равновесия,  $[A],[B],[C],[D]$  – равновесные концентрации реагентов, то есть концентрации веществ в системе в момент равновесия;  $a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Константа равновесия может быть также записана через давление газов в смеси, если реагенты находятся в газообразном состоянии. В таком случае она обозначается  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Аналогично, как и при записи ЗДМ, в выражении константы равновесия учитываются только концентрации газообразных веществ или веществ, находящихся в растворе. Твердые вещества при записи константы равновесия не учитываются.

Смещение химического равновесия может происходить в результате изменения каких-либо условий – температуры, давления, концентрации одного из реагентов. При смещении равновесия скорости прямой и обратной реакции перестают быть равными. В зависимости от условий скорость прямой реакции может быть больше скорости обратной реакции (равновесие смещается вправо), либо наоборот – скорость обратной реакции может быть больше скорости прямой реакции (равновесие смещается влево).

Сдвиг химического равновесия происходит *согласно принципу Ле-Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать какое-либо воздействие, то равновесие будет смещаться в том направлении, чтобы уменьшить это воздействие. При повышении температуры происходит смещение равновесия в сторону той реакции, которая идет с поглощением тепла (в сторону эндотермической реакции); при понижении – в сторону той реакции, которая идет с выделением тепла (в сторону экзотермической реакции). При повышении давления равновесие смещается в сторону той реакции, в результате которой давление понижается (где образуется наименьшее число молей газообразных веществ); при понижении давления – в сторону той реакции, в результате которой давление повышается (в сторону реакции, где образуется наибольшее число молей газообразных веществ). В случае, если число моль газов до и после реакции остается постоянным, давление не будет влиять на смещение равновесия. Повышение концентрации одного из реагентов приводит к смещению равновесия в сторону той реакции, где расходуется данный реагент; отвод какого-либо вещества из реакционной системы приводит к смещению равновесия в сторону той реакции, где данное вещество будет образовываться.

## 2.2. РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ №2

### «СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»

**Цель работы:** качественно определить влияние различного рода факторов на скорость реакции и смещение химического равновесия.

#### Опыт 1. Влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции

##### Опыт 1.1. Взаимодействие соляной кислоты с различными металлами

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, гранулированные цинк и олово, одномолярный раствор соляной кислоты: 1М HCl.

#### Выполнение опыта:

1. В две пробирки налить 1-2 мл раствора соляной кислоты.
2. В первую пробирку опустить кусочек цинка, во вторую – кусочек олова.
3. Пронаблюдать выделение пузырьков газа на поверхности металлов и сравнить их интенсивность.
4. Слить растворы из пробирок и поместить металлы в банку для отработанных металлов, пробирки промыть водой.

**Задание:**

1. Составить уравнения реакций. Какой газ выделяется в результате реакции?
2. Почему интенсивность выделения газа в пробирках отличается? Сделайте вывод о влиянии природы реагирующих металлов на скорость реакции.

**Опыт 1.2. Взаимодействие цинка с различными кислотами.**

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, гранулированный цинк, одномолярные растворы серной, соляной и уксусной кислот: 1М  $H_2SO_4$ , 1М  $HCl$ , 1М  $CH_3COOH$ .

**Выполнение опыта:**

1. В три пробирки налить 1-2 мл растворов: в первую пробирку – серной кислоты, во вторую пробирку – соляной кислоты, в третью пробирку – уксусной кислоты.
2. В каждую пробирку добавить по кусочку цинка. Пронаблюдать выделение пузырьков газа на поверхности цинка и сравнить их интенсивность в разных пробирках.
3. Слить растворы из пробирок и поместить металл в банку для отработанных металлов, пробирки промыть водой.

**Задание:**

1. Написать уравнения реакций. Какой газ выделяется в результате реакции?
2. Почему интенсивность выделения газа в пробирках разная? Сделайте вывод о влиянии природы реагирующих кислот на скорость реакции.

**Опыт 2. Влияние степени измельчения на скорость реакции.**

**Опыт 2.1. Взаимодействие нитрата свинца  $Pb(NO_3)_2$  и йодида калия  $KI$ .**

При взаимодействии этих солей одним из продуктов реакции является йодид свинца, который имеет желтую окраску.

**Приборы и реактивы:** фарфоровая ступка, пестик, кристаллический нитрат свинца  $Pb(NO_3)_2$ , кристаллический йодид калия  $KI$ .

**Выполнение опыта:**

1. В фарфоровую ступку поместить 1-2 лопатки кристаллического нитрата свинца.
2. Добавить в ступку 1-2 лопатки кристаллического йодида калия.
3. С помощью пестика осторожно перемешать кристаллы солей и пронаблюдать изменения окраски смеси, зафиксировать ее интенсивность.

4. Тщательно растереть смесь пестиком и зафиксировать, как изменилась интенсивность окраски.
5. Добавить в смесь несколько капель воды и пронаблюдать изменения интенсивности окраски.
6. Ступку и пестик сразу после опыта тщательно промыть водой.

**Задание:**

1. Составить уравнение реакции.
2. Почему происходит изменение окраски при смешивании реагентов?
3. Как меняется интенсивность окраски при растирании реагентов? Почему это происходит?
4. Как изменяется интенсивность окраски при добавлении воды? Составьте уравнения электролитической диссоциации реагирующих веществ в растворе. Почему скорость реакции изменяется при добавлении воды?

**Опыт 2.2. Взаимодействие карбоната кальция с соляной кислотой.**

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, одномолярный раствор соляной кислоты 1М HCl, кристаллический карбонат кальция CaCO<sub>3</sub> в порошке и в виде кусочков (мел).

**Выполнение опыта**

1. В две пробирки налить по 1-2 мл раствора соляной кислоты.
2. В одну пробирку добавить 1-2 лопатки карбоната кальция в порошке и пронаблюдать интенсивность выделения газа.
3. В другую пробирку добавить 1 кусочек карбоната кальция (мела) и также пронаблюдать интенсивность выделения газа.
4. Слить растворы, поместить кусочки мела в банку для отработанных металлов и промыть пробирки водой.

**Задание:**

1. Составить уравнение реакции. Какой газ выделяется в процессе реакции?
2. Сравнить интенсивность выделения газа. Почему в одной из пробирок он выделяется более интенсивно?
3. Сделать вывод о влиянии степени измельченности на скорость реакции.

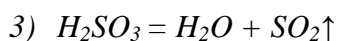
**Опыт 3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ**

**Приборы и реактивы:** пронумерованные химические стаканчики, пробирки, штатив для пробирок, промывалка, дистиллированная вода, мерный цилиндр на 25 мл, секундомер, раствор тиосульфата натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрацией 1:100, раствор серной кислоты концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:100.

**Выполнение опыта:**

Данная реакция протекает в три стадии:

- 1)  $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_3 + Na_2SO_4$
- 2)  $H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S \downarrow$



1 и 3 стадии реакции идут практически мгновенно. Определяющей скоростью (лимитирующей) стадией реакции является более медленная вторая стадия, где выделяется осадок серы. Так как в опыте используются достаточно разбавленные растворы, то образование осадка происходит очень медленно.

**Внимание!** Растворы тиосульфата натрия и серной кислоты прозрачные и не имеют окраски. В случае загрязнения химической посуды или растворов следами реактивов, необходимо тщательно промыть посуду дистиллированной водой и сообщить о загрязнении реактивов преподавателю.

В момент сливания реактивов растворы абсолютно прозрачны, но с течением времени раствор мутнеет и приобретает голубоватый оттенок. Особенно хорошо это видно на свету или на фоне белого листа бумаги. От момента сливания реагентов до момента помутнения раствора может пройти значительное время – до 5-7 минут.

1. Сначала необходимо провести качественный опыт. В один химический стаканчик налить  $\frac{1}{4}$  объема серной кислоты и добавить такое же количество тиосульфата натрия. Оставить стаканчик на несколько минут. Подождать, пока раствор слегка помутнеет и приобретет слабый голубоватый оттенок. По данному признаку можно визуально судить о том, что в растворе образовалось определенное количество продуктов реакции и сравнивать скорость их образования для растворов разных концентраций.
2. **Внимание!** В опыте выделяются газообразные вещества. Поэтому после появления мутности в растворе необходимо сразу же вылить раствор и промыть химический стаканчик. Стаканчик промыть водой комнатной температуры из промывалки.
3. Выполнение опыта: отмерять с помощью мерного цилиндра:
  - 5 мл раствора тиосульфата натрия и вылить его в химический стаканчик №1.
  - 10 мл раствора тиосульфата натрия и вылить его в химический стаканчик №2.
  - 15 мл раствора тиосульфата натрия и вылить его в химический стаканчик №3.
4. Теперь необходимо приготовить в стаканчиках растворы тиосульфата натрия с разной концентрацией. Для этого нужно добавить дистиллированную воду комнатной температуры из промывалки, отмерив ее мерным цилиндром:
  - 10 мл в химический стаканчик №1.
  - 5 мл в химический стаканчик №2.
  - в стаканчик №3 воду не добавлять.Таким образом, условная концентрация раствора тиосульфата натрия будет: в первом стаканчике – 1С, во втором стаканчике – 2С, в третьем стаканчике – 3С.
4. С помощью мерного цилиндра налить в три пробирки по 5 мл серной кислоты.
5. Сгруппировать попарно стаканчики и пробирки.
6. Одновременно вылить кислоту из пробирки №1 в первый стаканчик, из пробирки №2 – во второй стаканчик, из пробирки №3 – в третий стаканчик и засечь время на секундомере.
7. Зафиксировать время от момента сливания реагентов до момента помутнения раствора в трех стаканчиках.
8. **Внимание!** Сразу после проведения опыта вылить растворы и промыть стаканчики.

#### **Задание:**

1. Написать уравнения реакций. Почему раствор со временем мутнеет?

2. Рассчитать условную скорость реакции. Скорость реакции обратнопропорциональна времени, прошедшему до момента появления осадка:

$$v = \frac{1}{t}$$

3. Занесите результаты опыта в таблицу 2.

Таблица 2.

№ стаканчика	Объем, мл			Условная концентрация раствора С	Время протекания реакции t, с	Условная скорость реакции v, с <sup>-1</sup>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			

4. Построить график зависимости скорости реакции  $v$  от условной концентрации раствора.
5. Что такое концентрация? Как повышение концентрации влияет на скорость реакции? Почему это происходит?
6. Сформулируйте закон действующих масс и запишите его выражение в общем виде для всех стадий реакции.
7. Каким должен быть график зависимости  $v = f(C)$  согласно закону действующих масс?
8. Соответствует ли характер полученной экспериментальной зависимости закону действующих масс? Ответ поясните.

#### Опыт 4. Зависимость скорости реакции от температуры

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, термометр, секундомер, химический стакан объемом 600 мл, мерный цилиндр на 25 мл, раствор тиосульфата натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрацией 1:100, раствор серной кислоты концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:100.

#### **Выполнение опыта:**

В опыте проводится реакция, аналогичная реакции в опыте 3 при трех температурах: комнатной, на 10 °С выше комнатной и на 20 °С выше комнатной.

1. С помощью мерного цилиндра налить в три пробирки по 5 мл раствора серной кислоты, в другие три пробирки – по 5 мл раствора тиосульфата натрия.
2. Сгруппировать пробирки попарно (тиосульфат натрия – серная кислота)
3. В одну из пробирок опустить термометр и измерить комнатную температура раствора (во всех пробирках температура будет примерно одинакова). Полученное значение записать и убрать термометр.
4. Взять одну пробирку с тиосульфатом натрия и аккуратно перелить раствор в пробирку с серной кислотой, одновременно засечь время на секундомере.
5. Поставить пробирку со смесью в штатив отдельно от других пробирок и зафиксировать время до момента помутнения раствора.
6. Сразу после выполнения опыта вылить раствор и промыть пробирку.
7. В стакане объемом 600 мл необходимо приготовить воду с температурой на 10 °С выше комнатной. Для этого налить в стакан около 300 мл холодной воды и, погрузив в нее

- термометр, подливать туда горячую воду, пока вода в стакане не станет нужной температуры.
- Предварительно убрав термометр из стакана, опустить туда вторую пару пробирок с кислотой и тиосульфатом натрия.
  - Погрузить термометр в одну из пробирок, находящихся в стакане и дождаться момента, когда раствор в пробирке станет той же температуры, что и вода. Если температура раствора не достигает нужной температуры, следует осторожно добавить в стакан с водой небольшое количество горячей воды.
  - Вытащить термометр из пробирки и убрать его.
  - Перелить раствор из одной пробирки в другую и засечь время, поставить пробирку со смесью обратно в стакан с водой, чтобы она не охлаждалась.
  - Зафиксировать время до момента помутнения раствора, полученное значение записать.
  - Вылить раствор из пробирки, пробирку промыть.
  - Приготовить в химическом стакане воду на 20 °С выше комнатной и провести аналогичный опыт, описанный выше, с третьей парой пробирок, зафиксировав время до момента помутнения раствора.

**Задание:**

- Рассчитать условную скорость протекания реакции  $v_1, v_2, v_3$  при разных температурах по формуле:

$$v = \frac{1}{t}$$

- Рассчитать температурные коэффициенты скорости реакции:

$$\gamma = \frac{v_2}{v_1}, \quad \gamma = \frac{v_3}{v_2}$$

- Результаты эксперимента занести в таблицу 3:

Таблица 3.

№ опыта	Объем раствора, мл		Температура опыта, °С	Время протекания реакции $t$ , с	Условная скорость реакции $v$ , с <sup>-1</sup>	Температурный коэффициент скорости реакции $\gamma$
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
					$v_1$	$\gamma_1$
					$v_2$	$\gamma_2$
					$v_3$	

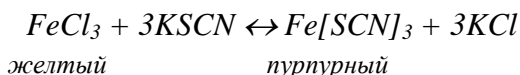
- Построить график зависимости скорости реакции  $v$  от температуры раствора, отложив в начале координат комнатную температуру.
- Как температура влияет на скорость реакции? Почему это происходит? Поясните ответ.
- Сформулируйте правило Вант-Гоффа, запишите его математическую формулу. Выполняется ли оно по результатам эксперимента? Ответ поясните. Какие значения должен принимать температурный коэффициент скорости реакции? Сравните теоретическое значение с полученным экспериментально. Почему результат эксперимента имеет погрешность?
- Запишите уравнение Аррениуса. Как будет выглядеть график идеальной зависимости константы скорости от температуры? Как зависит скорость реакции от температуры? Соответствует ли график, построенный по экспериментальным данным, идеальной зависимости?

## Опыт 5. Влияние концентрации реагентов на смещение химического равновесия

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, стеклянная палочка, мерный цилиндр на 25 мл, растворы хлорида железа (III) (0,02М FeCl<sub>3</sub> и насыщенный FeCl<sub>3</sub>) и роданида калия (0,02М KSCN и насыщенный KSCN), кристаллический хлорид калия KCl.

### **Выполнение опыта:**

В результате реакции между хлоридом железа (III) и роданидом калия устанавливается равновесие:



Один из исходных реагентов, FeCl<sub>3</sub> имеет характерную желтую окраску. Также, в результате реакции образуется роданид железа (III) Fe[SCN]<sub>3</sub>, имеющий пурпурную окраску. По изменению цвета раствора можно судить о смещении химического равновесия при изменении концентрации того или иного реагента.

1. В начале опыта используются разбавленные растворы хлорида железа (III) и роданида калия. С помощью мерного цилиндра налить в пробирку 5 мл раствора 0,025н FeCl<sub>3</sub> и зафиксировать окраску раствора. Добавить к раствору 5 мл 0,0125н KSCN. Перемешать раствор стеклянной палочкой и отметить изменение окраски.
2. Содержимое пробирки разлить на 4 пробирки.
3. В первую пробирку внести 1-2 капли насыщенного раствора FeCl<sub>3</sub>(насыщ).
4. Во вторую пробирку внести 1-2 капли насыщенного раствора KSCN(насыщ).
5. В третью пробирку добавить 2-3 лопатки кристаллического хлорида калия и перемешать раствор стеклянной палочкой.
6. Сравнить окраску растворов в трех пробирках с четвертой пробиркой, в которую реагенты не добавляли.
7. Сразу после проведения опыта пробирки промыть водой.

### **Задание:**

1. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.
2. Поясните, почему при добавлении того или иного реагента происходит изменение окраски раствора? В какую сторону смещается химическое равновесие в том или ином случае?
3. Сделайте вывод, как влияет концентрация реагентов на смещение химического равновесия в каждом конкретном случае.

## 2.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Что такое концентрация? Как она обозначается? Как изменяется концентрация исходных реагентов и продуктов при протекании реакции? Приведите пример.
3. Дайте определение скорости химической реакции. Как она обозначается? Как ее можно рассчитать? Что такое элементарный акт реакции?
4. Что такое гомогенные и гетерогенные реакции? Приведите примеры.

5. Что такое обратимые и необратимые реакции? Приведите примеры.
6. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
7. Как изменяется скорость при изменении степени дисперсности, агрегатного состояния, внешнего энергетического воздействия?
8. Как зависит скорость химической реакции от концентраций реагентов?
9. Сформулируйте закон действующих масс для скорости химической реакции. Приведите его математическое выражение. Поясните, какие величины используются в этом выражении. Что такое кинетическое уравнение реакции? Какие есть правила записи ЗДМ для реакций с участием твердых и газообразных веществ?
10. Что такое константа скорости реакции? Как она обозначается? От чего она зависит?
11. Как зависит скорость химической реакции от температуры? Ответ поясните.
12. Сформулируйте правило Вант-Гоффа, приведите его математическое выражение.
13. Что показывает температурный коэффициент скорости реакции? Как он обозначается и чему может быть равен?
14. Что такое эффективное соударение частиц? Как изменяется энергетика системы при переходе от исходных реагентам к продуктам реакции? Приведите графический пример, ответ поясните.
15. Что такое энергия активации реакции? Как она обозначается, в чем измеряется? От чего она зависит? Как связаны скорость реакции и энергия активации?
16. Приведите уравнение Аррениуса. Поясните, какие величины в него входят и какую зависимость устанавливает это уравнение.
17. Что такое катализатор? Каков механизм действия катализатора?
18. Дайте определение химического равновесия. Что такое равновесная концентрация веществ? Как она обозначается?
19. Что такое константа равновесия? Как она обозначается? Напишите математическое выражение для константы равновесия, поясните, какие величины там используются? Каковы правила записи константы равновесия, если в химической реакции участвуют твердые или газообразные вещества?
20. Какие факторы влияют на смещение химического равновесия? Поясните, что означает смещение химического равновесия «влево», «вправо»?
21. Сформулируйте принцип Ле-Шателье. В какую сторону смещается равновесие при повышении или понижении температуры, давления, концентрации?



### 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

#### 3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Электрохимия** изучает процессы, связанные со взаимным превращением химической и электрической энергий.

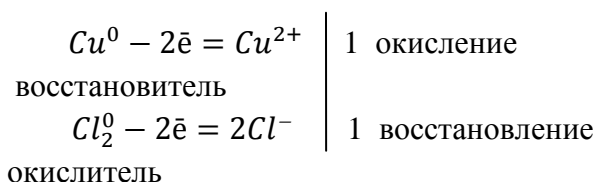
**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)** – реакции, протекающие с изменением степеней окисления реагирующих веществ. **Степень окисления** – это условный заряд, который приобретает атом, принимая или отдавая электроны.

**Окисление** – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, то есть повышение степени окисления. **Восстановитель** – это вещество, которое отдает электроны в ОВР.

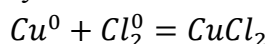
**Восстановление** – процесс присоединения электронов или понижение степени окисления.

**Окислитель** – это вещество, которое принимает электроны.

В окислительно-восстановительной реакции процессы окисления и восстановления взаимосвязаны. Число отданных и принятых электронов должно быть одинаковым. Для этого при записи ОВР используются стехиометрические коэффициенты.



В молекулярной форме уравнение ОВР будет иметь вид:



**Электрохимические процессы** - процессы, связанные со взаимным превращением химической и электрической энергий.

**Гальванический элемент (ГЭ)** – устройство, в котором химическая энергия преобразуется в электрическую. Рассмотрим на примере гальванического элемента Даниэля-Якоби. Он состоит из ёмкости, которая разделена полупроницаемой мембраной на два резервуара, куда наливаются электролиты – растворы солей  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ . В растворы солей погружены электроды из металлов, ионы которых присутствуют в растворе. В раствор  $\text{CuSO}_4$  погружается медный электрод, в раствор  $\text{ZnSO}_4$  - цинковый электрод. Электроды, в свою очередь, соединяются проводником (рис.4).

При погружении электродов в растворы под действием молекул воды ионы металла отрываются от его поверхности, и переходят в раствор. Кристаллическая решетка металла разрушается.

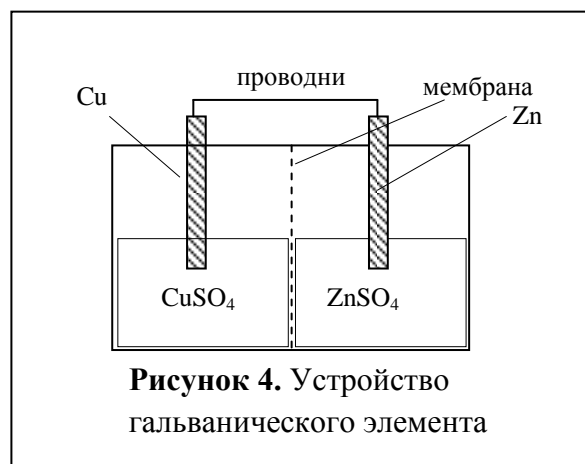
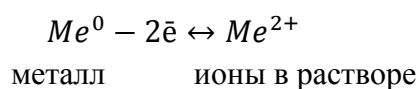


Рисунок 4. Устройство гальванического элемента



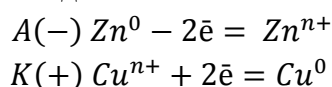
На границе раздела фаз металл/раствор возникает **электродный потенциал  $\phi$  (В)**, который зависит от природы металла, а также от концентрации ионов металла в растворе и температуры.

**Стандартный электродный потенциал  $\phi^0$**  является окислительно-восстановительной характеристикой металла. Исходя из этого, металлы располагаются в **электрохимический ряд**

**напряжений** (ряд активности). Металлы, восстановительная способность которых высока, имеют  $\varphi^0 < 0$  и расположены в ряду активности до водорода. Металлы с низкой восстановительной способностью имеют  $\varphi^0 > 0$  и располагаются в ряду активности после водорода.

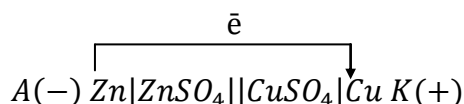
В гальваническом элементе электрод, заряженный отрицательно, называется **анодом**, а электрод, заряженный положительно – **катодом**. На аноде происходит процесс окисления, на катоде – процесс восстановления. В гальваническом элементе анодом будет тот металл, электродный потенциал которого ниже (более отрицательный), то есть который расположен левее в ряду электрохимических напряжений и является более сильным восстановителем.

При соединении электродов проводником в ГЭ протекает окислительно-восстановительная реакция. На аноде идет процесс окисления металла. Ионы металла переходят в раствор, а электроны движутся по проводнику к катоду, то есть в проводнике возникает электрический ток. Ионы металла из раствора, в который погружен катод, притягиваются к нему и, принимая электроны, восстанавливаются в виде осадка металла:

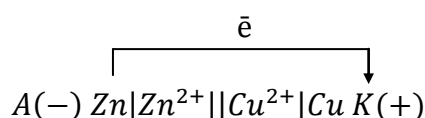


**Схема гальванического элемента** – это краткая запись, которая показывает из чего состоит гальванический элемент. Слева записывается анод, справа – катод, граница раздела фаз металл/раствор обозначается одинарной разделительной чертой, а между двумя растворами – двойной чертой, при этом направление перехода электронов обозначается стрелкой.

Пример записи схемы ГЭ:



в сокращенной форме:

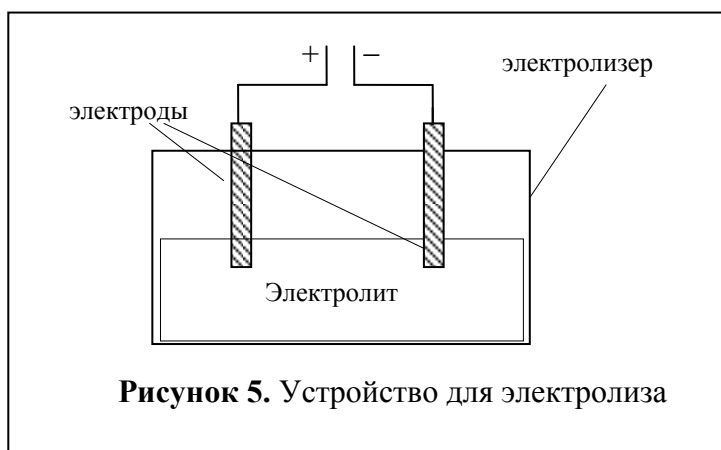


**Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС)  $E$  (В)** – максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при его работе. Она равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_k - \varphi_a$$

где  $E$  – электродвижущая сила гальванического элемента, В;  $\varphi_k$  – электродный потенциал катода, В;  $\varphi_a$  – электродный потенциал анода, В.

**Электролиз** – это процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Электролиз проводится в электролитической ячейке или электролизере (рис.5), куда наливается электролит в виде раствора или расплава. В качестве электролитов используются соли, кислоты, щелочи. Электролиты в растворах или в расплавах подвергаются электролитической диссоциации, то есть распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы:

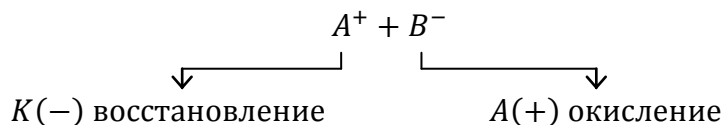


**Рисунок 5.** Устройство для электролиза

В электролит погружаются электроды, которые могут быть двух типов:

- 1) **инертные** или **нерастворимые электроды** (материал которых не участвует в процессе электролиза) изготавливаются из графита или инертных металлов, например платины;
- 2) **растворимые электроды** как правило изготавливаются из металлов, которые могут участвовать в процессе электролиза.

Электроды подключаются к разным полюсам источника питания. Электрод, подключенный к положительному полюсу, называется анодом  $A(+)$ , а электрод, подключенный к отрицательному полюсу – катодом  $K(-)$ . При пропускании тока через электролизер на электродах начинает протекать ОВР. Катионы движутся к отрицательно заряженному катоду и восстанавливаются, анионы движутся к положительно заряженному аноду и окисляются.



В зависимости от типа электрода, и вида электролита электролиз в растворах протекает по-разному (таблица 5).

**Коррозия металлов** – разрушение металлов и сплавов в результате их физико-химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

**Химическая коррозия** – это окисление металла, не сопровождающееся возникновением электрического тока в системе. Химическая коррозия протекает в средах, не проводящих электрический ток – в газовой фазе или жидкостях-неэлектролитах (воздух, агрессивные газы, бензин, нефть и т.д.). Химическая коррозия заключается в ОВР, при которой происходит переход электронов металла на окислитель.

**Электрохимическая коррозия** – это разрушение металла в среде электролита в результате анодного окисления и катодного восстановления. В качестве электролита могут выступать растворы солей, кислот, оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая различные газы. При электрохимической коррозии возникает гальванический элемент, в результате чего в системе начинает протекать электрический ток. Так как при электрохимической коррозии отсутствует внешняя цепь, электрический ток протекает внутри участка металла, подвергшегося коррозии. Коррозионно-опасными в конструкциях и изделиях являются места с энергетически неоднородной поверхностью (контакт разных металлов, неоднородные металлические сплавы и т.д.).

К способам защиты от коррозии относится изменение свойств коррозионной среды (уменьшение концентрации компонентов, вызывающих коррозию), применение защитных покрытий (металлических и неметаллических). Металлические покрытия различают анодные и катодные. Анодными называются покрытия, изготовленные из металлов, потенциал которых ниже, чем у защищаемого изделия. Катодными покрытиями называются покрытия, изготовленные из металлов, потенциал которых выше, чем у защищаемого изделия.

**Таблица 5. Закономерности протекания электролиза в растворах.**

<b>Катодные процессы</b>				
Вид электролита	Соли и щелочи			Кислоты
Электродный потенциал	Активные металлы $\varphi_{Me/Me^{n+}}^0 < \varphi_{Al/Al^{3+}}^0$ металл стоит левее Al в ряду активности	Металлы средней активности $\varphi_{Al/Al^{3+}}^0 \leq \varphi_{Me/Me^{n+}}^0 < \varphi_{H_2/H^+}^0$ металл стоит в ряду активности между Al и H	Малоактивные металлы $\varphi_{Me/Me^{n+}}^0 > \varphi_{H_2/H^+}^0$ металл стоит правее H в ряду активности	$\varphi_{H_2/H^+}^0 = 0$
Катодный процесс	$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$	1) $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ 2) $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$	$Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$
Описание процесса	Металл не восстанавливается, идет восстановление воды	Восстанавливаются одновременно и металл, и вода	Восстанавливается только металл	Восстановление водорода
Продукт на катоде	Выделение газа водорода	Выделение газа водорода и образование осадка металла	Образование осадка металла	Выделение газа водорода
<b>Анодные процессы</b>				
Тип электрода	Инертный (нерастворимый)			Растворимый
Вид электролита	Бескислородные кислоты и их соли (кроме HF и фторидов)	Кислородсодержащие кислоты и их соли, а также HF и фториды	Щелочи	Все перечисленные
Анодный процесс	$A^{n-} - n\bar{e} = A^0$	$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$	$4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O$	$Me^0 - n\bar{e} = Me^{n+}$
Описание процесса	Окисление кислотного остатка	Кислотный остаток не окисляется, окисляется вода	Окисление гидроксогруппы	Растворение анода, переход ионов металла в раствор
Продукт на аноде	Продукт окисления кислотного остатка – газ, твердое вещество и т.д.	Выделение газа кислорода	Выделение газа кислорода	Нет

### 3.2. РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ №3

#### «ЭЛЕКТРОЛИЗ. КОРРОЗИЯ»

**Цель работы:** изучить закономерности протекания электролиза в растворах с разными типами электродов; закономерности протекания электрохимической коррозии при контакте различных металлов и под воздействием коррозионной среды.

## Опыт 1. Электролиз раствора сульфата меди с нерастворимым анодом

**Приборы и реактивы:** штатив, электролитическая ячейка, раствор сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ , графитовые электроды, источник тока.

### **Выполнение опыта:**

1. Собрать установку для электролиза (рис.6).

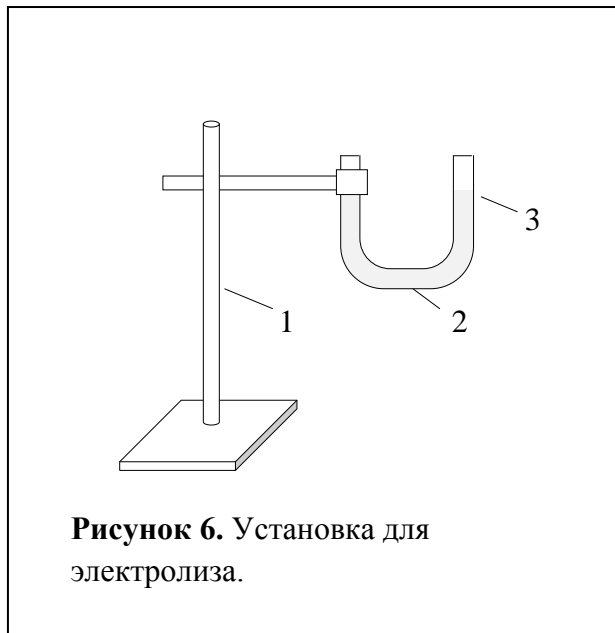
В штативе (1) закрепить электролитическую ячейку (2) и налить в нее раствор  $\text{CuSO}_4$ , заполнив на  $\frac{2}{3}$  по объему (3).

2. Взять два графитовых электрода. Если на них есть красно-кирпичный налет, их нужно аккуратно зачистить наждачной бумагой (на стол подложить бумагу). Графитовые электроды должны быть черными.

3. Опустить электроды в раствор с двух сторон ячейки. Подключить контакты к источнику питания, один контакт к «+» (аноду), а другой к «-» (катоде).

4. Через 3-5 минут записать наблюдения на катоде и аноде (образование газа, осадка, изменение цвета раствора и т.д.). Для этих целей электроды можно доставать из ячейки.

5. После наблюдений опустить электроды обратно в раствор и отключить от источника питания. Раствор не выливать. Это необходимо для следующего опыта.



**Рисунок 6.** Установка для электролиза.

### **Задание:**

1. Напишите уравнение электролитической диссоциации сульфата меди.
2. Напишите уравнения электродных процессов на катоде и аноде, используя правила электролиза в растворах (поясните, почему протекает тот или иной процесс).
3. Укажите образующиеся продукты, сопоставьте с наблюдениями эксперимента.

## Опыт 2. Электролиз раствора сульфата меди с растворимым анодом

**Приборы и реактивы:** штатив, электролитическая ячейка, раствор сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ , графитовые электроды, источник тока.

### **Выполнение опыта:**

В этом опыте используются раствор и электроды из предыдущего опыта.

1. Поменяйте полюсы источника питания. Подключите анод из предыдущего опыта к «-» (катоде), а катод – к «+» (аноду).
2. Через 1 минуту отметьте, какие изменения происходят на обоих электродах (выделение газа, образование осадка и т.д.).

3. Подождите еще несколько минут и проверьте, какие изменения произошли на электродах. Запишите наблюдения.
4. Отключите электроды от источника питания.
5. Раствор сульфата меди вылейте в пустую пробирку (для последующих опытов).

**Задание:**

1. Поясните, почему анод в данном опыте является растворимым.
2. Напишите уравнение электродных процессов на катоде и аноде, которые протекают через 1 минуту на электродах.
3. Напишите уравнения процессов, которые протекают через несколько минут (поясните, почему протекает тот или иной процесс). Какие при этом образуются продукты? Поясните, почему с течением времени электродные процессы начинают протекать по-другому.

### Опыт 3. Никелирование медной пластины

**Приборы и реактивы:** штатив, электролитическая ячейка, раствор сульфата никеля  $\text{NiSO}_4$ , раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , графитовый и медный электроды, источник тока.

**Выполнение опыта:**

Нанесение металлических покрытий из одного металла на изделия, изготовленные из другого металла? – эффективный метод защиты от коррозии. Нанести покрытие можно с помощью процесса электролиза. Для этого металлическое изделие, на которое требуется нанести покрытие, необходимо подключать к катоду.

1. Взять один медный электрод, выполненный в форме пластины и один графитовый электрод. Если на графитовом электроде есть осадок кирпичного цвета, его нужно зачистить наждачной бумагой. Медный электрод нужно зачистить до блеска.
2. Электролитическую ячейку из предыдущего опыта необходимо промыть и закрепить в штативе. Налить в ячейку раствор  $\text{NiSO}_4$ , заполнив ее на половину.
3. Добавить с обеих сторон ячейки по 3-4 капли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (это необходимо для того, чтобы не образовывались побочные продукты).
4. Погрузить в раствор с разных сторон ячейки графитовый и медный электроды и подключить к источнику питания: графит – к «+» (аноду), а медь – к «-» (катоду).
5. Через 3 минуты отметить наблюдения на электродах (выделение газа, образование осадка, изменение цвета).
6. Отключить электроды от источника питания.
7. Раствор вылить и промыть ячейку.

**Задание:**

1. Напишите уравнение электролитической диссоциации сульфата никеля.
2. Напишите уравнения электродных процессов на катоде и аноде, используя правила электролиза в растворах (поясните, почему протекает тот или иной процесс).
3. Укажите образующиеся продукты, сопоставьте с наблюдениями эксперимента.

#### Опыт 4. Электролиз раствора серной кислоты с медным анодом

**Приборы и реактивы:** штатив, электролитическая ячейка, раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , графитовый и медный электроды, источник тока.

##### **Выполнение опыта:**

1. Закрепить ячейку в штативе и налить туда раствор серной кислоты, заполнив ее на 2/3 по объему.
2. Взять медный электрод и зачистить его. Также необходим зачищенный графитовый электрод.
3. Вставить электроды в ячейку и подключить их к источнику питания: медь – к «+» (аноду), а графит – к «-» (катоде).
4. Через 3 минуты отметить наблюдения на электродах.
5. Через 7-10 минут снова проверить изменения на электродах. Как изменился цвет раствора в ячейке? Взять листок белой бумаги и отметить изменение цвета на его фоне.
6. Отключить электроды от источника питания.
7. Раствор из ячейки вылить в пробирку с сульфатом меди для последующих опытов. Ячейку промыть.

##### **Задание:**

1. Напишите уравнение электролитической диссоциации серной кислоты.
2. Напишите уравнения электродных процессов на катоде и аноде, используя правила электролиза в растворах (поясните, почему протекает тот или иной процесс) через 1 минуту и через 10 минут после начала эксперимента. Почему процесс электролиза начинает протекать по-другому?
3. В какой цвет окрашивается раствор благодаря присутствию ионов меди?
4. Укажите образующиеся продукты, сопоставьте с наблюдениями эксперимента.

#### Опыт 5. Коррозия при контакте различных металлов

**Приборы и реактивы:** штатив, электролитическая ячейка, раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , графитовый и медный электроды.

##### **Выполнение опыта:**

Этот опыт удобно выполнять в электролитической ячейке, закрепленной на штативе. Процесс коррозии будет протекать при контакте двух металлов – цинка и меди в кислой среде.

1. Налить в ячейку раствор серной кислоты, заполнив ее на 2/3 по объему.
2. Опустить в ячейку металлический цинк и отметить наблюдения.
3. В качестве медной пластинки можно использовать медный электрод. Опустить медную пластинку в раствор так, чтобы она не касалась кусочка цинка. Отметить наблюдения.
4. Прикоснуться медной пластинкой к кусочку цинка. Отметить изменения в процессе реакции.
5. Вытащить медную пластинку, аккуратно слить раствор кислоты во пустую пробирку и удалить цинк из ячейки, он больше не нужен.
6. Ячейку промыть и закрепить в штативе.

### Задание:

1. Составьте схемы коррозионных гальванических элементов, которые возникают на трех этапах эксперимента.
2. Напишите уравнения электродных процессов и уравнения реакций. Поясните, какие продукты при этом образуются.
3. Почему при погружении цинка в раствор начинает протекать реакция?
4. Почему при погружении меди в раствор она не корродирует?
5. Почему при контакте металлов наблюдается более интенсивное протекание реакции?
6. Рассчитайте электродвижущую силу этих процессов при стандартных условиях, дайте пояснения.

### **Опыт 6. Действие ионов, активирующих процесс коррозии**

**Приборы и реактивы:** штатив, электролитическая ячейка, раствор серной кислоты  $H_2SO_4$ , графитовый и медный электроды.

**Выполнение опыта:**

Алюминий – активный металл, который должен корродировать в агрессивной среде. Но он покрыт прочной пленкой оксида алюминия, поэтому слабо подвержен коррозии. Однако при добавлении некоторых веществ пленка разрушается, и коррозия начинает протекать достаточно интенсивно. Таким веществом является, например, хлорид натрия.

1. Взять две пробирки, в которые были слиты растворы из предыдущих опытов. В одной пробирке находится смесь  $CuSO_4+H_2SO_4$ , во второй – раствор  $H_2SO_4$ . Взять раствор  $CuSO_4$  и добавить во вторую пробирку так, чтобы объемы растворов в пробирках были примерно одинаковы. Коррозионная среда будет представлять смесь  $CuSO_4+H_2SO_4$ .
2. В одну из этих пробирок добавить хлорид натрия, который активирует процесс коррозии, примерно 1/3 от объема раствора, находящегося в пробирке; во вторую пробирку ничего не добавлять.
3. В каждую пробирку добавить по кусочку алюминиевой фольги. Наблюдать за реакцией 15-20 минут. Записать наблюдения. Что происходит с алюминиевой фольгой в разных пробирках? Какие процессы протекают на ее поверхности?
4. После наблюдений фольгу удалить из пробирок, растворы вылить и промыть пробирки.

### Задание:

1. Составьте схемы коррозионных гальванических элементов, которые возникают при контакте алюминия с растворами серной кислоты и сульфата меди.
2. Напишите уравнения электродных процессов и уравнение процесса коррозии. Какие продукты при этом образуются? Сопоставьте уравнения реакций с вашими наблюдениями.
3. Рассчитайте электродвижущую силу этих гальванических элементов при стандартных условиях.

### **3.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Что изучает электрохимия? За счет чего протекают электрохимические процессы?



2. Что такое окислительно-восстановительные реакции? Дайте определение понятиям «степень окисления», «восстановитель», «окислитель», «окисление», «восстановление». Приведите примеры.
3. Что такое электроды? Из чего их изготавливают? Какие процессы происходят на поверхности металлического электрода при погружении его в раствор ионов этого же металла?
4. Как образуется двойной электрический слой? Что такое электродный потенциал?
5. Что такое равновесный электродный потенциал? Как он обозначается, в чем измеряется? Что характеризует эта величина? От чего она зависит?
6. Что такое стандартный водородный электрод? Для чего он используется? Чему равен его электродный потенциал?
7. Что такое стандартный электродный потенциал металла? Как он обозначается, в чем измеряется? Что характеризует данная величина? Какие значения она может принимать?
8. От каких факторов зависит электродный потенциал? Приведите полное и сокращенное уравнения Нернста. Поясните, какие величины там используются. В каких случаях используются эти уравнения?
9. Что показывает ряд электрохимических напряжений металлов? Как расположены металлы в этом ряду? С чем связана восстановительная способность металлов?
10. Что такое гальванический элемент? Из чего он состоит? Изобразите устройство гальванического элемента.
11. Как заряжены катод и анод в гальваническом элементе? Какие процессы протекают у их поверхности? Где возникает электрический ток в гальваническом элементе? В каком направлении движутся электроны в гальваническом элементе?
12. На примере гальванического элемента Даниэля-Якоби расскажите какие электрохимические процессы там протекают. Напишите уравнения реакций на катоде и аноде.
13. Как записывается схема гальванического элемента? Приведите пример.
15. Что такое электродвижущая сила гальванического элемента? Как она обозначается, в чем измеряется? Как ее можно рассчитать?
16. Что такое электролиз? Из чего состоит система, где протекает электролиз? Изобразите графически.
17. Как заряжены катод и анод при электролизе? Какие процессы протекают у поверхности электродов?
18. Какие типы электродов используются при электролизе? Из чего они изготавливаются? Приведите примеры.
19. Каковы закономерности протекания электролиза в расплавах? Какие процессы протекают на аноде и катоде? Приведите пример.
20. Каковы закономерности протекания электролиза в растворах? Какие процессы протекают на аноде и катоде? Приведите примеры.
21. Сформулируйте 1 и 2 законы Фарадея. Приведите их математическое выражение. Поясните, какие величины там используются и их единицы измерения. Для каких расчетов применимы эти законы?
22. Что такое выход по току? Как его можно рассчитать?
22. Что такое коррозия металлов? Чем характеризуется процесс коррозии? Почему коррозия негативно влияет на металлические конструкции и изделия?

23. Что такое химическая коррозия? В каких средах она протекает? Какие бывают типы химической коррозии? Приведите примеры.
24. В чем заключается механизм химической коррозии? Напишите уравнения реакций, приведите примеры.
25. От каких факторов зависит скорость химической коррозии? Почему у некоторых металлов со временем скорость коррозии замедляется? Какая среда способствует протеканию коррозии? Приведите примеры. Почему с ростом температуры скорость коррозии возрастает?
26. Какие места в изделиях и конструкциях являются коррозионно опасными и почему?
27. Что такое электрохимическая коррозия? В каких средах она протекает?
28. В чем заключается механизм электрохимической коррозии? Какая среда ей способствует?
29. На примере коррозии стали кислородом воздуха во влажной среде поясните механизм протекания электрохимической коррозии.
30. Какие металлы наиболее подвержены коррозии? Почему некоторые металлы, несмотря на их высокую восстановительную способность, не подвергаются коррозии? Приведите примеры таких металлов.
31. Перечислите методы защиты металлов от коррозии.
32. Что такое легирование металлов? Какие вещества выступают легирующими добавками и как они влияют на свойства металла? Почему при легировании металла скорость коррозии замедляется? Чем обусловлено то, что современные стали являются нержавеющей?
33. Что такое защитные покрытия? Из чего они изготавливаются?
34. В чем отличие катодных и анодных металлических покрытий? Поясните механизм защиты таких покрытий на примерах. Какие недостатки есть у того или иного типа покрытия?
35. Из чего изготавливают неметаллические защитные покрытия? Приведите примеры. Каковы недостатки таких покрытий?
36. На чем основаны методы электрохимической защиты? Поясните механизм электрохимической защиты на примере метода протекторной защиты стального трубопровода в морской воде.
37. Что такое катодная и анодная защита? Поясните механизм защиты на примерах.
38. Расскажите об изменении свойств коррозионной среды. Какими способами оно достигается?
39. Какие факторы нужно учитывать при конструировании изделий, чтобы предотвратить процессы протекания коррозии?

## 4. РАСТВОРЫ

### 4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Раствор** – это гомогенная система, образованная двумя или более компонентами. В состав раствора входят растворитель и растворённое вещество. **Растворитель** – это вещество, концентрация которого выше, чем у других компонентов. Чаще всего в качестве растворителя используется вода.

Когда твёрдое вещество вносится в жидкость, от его поверхности отрываются отдельные молекулы. Благодаря диффузии, они равномерно распределяются по всему объёму растворителя. Одновременно происходит и обратный процесс – **кристаллизация**. Перешедшие в раствор молекулы, ударяясь о поверхность еще не растворившегося вещества, снова притягиваются к нему и входят в состав кристаллов. Когда скорость растворения становится равной скорости кристаллизации, устанавливается динамическое равновесие. Тогда количество вещества в растворе перестаёт увеличиваться, и раствор становится насыщенным.

**Насыщенный раствор** – это раствор, который может неопределенно долго оставаться в равновесии с избытком растворяемого вещества. Растворы с низким содержанием растворённого вещества называются **разбавленными**, а с высоким содержанием – **концентрированными**.

**Растворимость** – это способность вещества растворяться в другом при заданных условиях. Она равна концентрации насыщенного при данных условиях раствора. Измеряется в г/100г растворителя. С повышением температуры растворимость большинства твердых веществ увеличивается. Поэтому при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворенного вещества обычно выпадает в осадок. Однако при медленном и осторожном охлаждении выделения осадка может и не произойти, в этом случае образуется перенасыщенный раствор.

**Перенасыщенный раствор** - это раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при данной температуре. Избыток растворенного вещества начинает выпадать в осадок в следующих случаях: 1) при добавлении в раствор кристаллов растворенного вещества; 2) при механическом воздействии на раствор.

Растворение рассматривается как совокупность физических и химических явлений. Тепловой эффект процесса растворения  $\Delta H$  может быть как отрицательным, так и положительным. Обычно растворение твердых веществ в жидкостях сопровождается поглощением тепла, а температура раствора понижается. Однако в некоторых случаях тепло, наоборот, выделяется и происходит разогрев системы.

Наиболее распространёнными способами выражения концентрации являются:

1) **Массовая доля  $\omega\%$**  - отношение массы растворённого вещества к массе раствора.

$$\omega\% = \frac{m_{p-ва}}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

2) **Молярная концентрация  $C_M$**  – отношение количества молей  $n$  растворенного вещества к объёму раствора, измеряется в моль/л.

$$C_M = \frac{n_{p-ва}}{V_{p-ра}}$$

Единица измерения моль/л может сокращенно обозначаться как М. Например,  $C_M = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 1 \text{ М}$ ;  $C_M = 0,5 \text{ моль/л} = 0,5 \text{ М}$ .

3) **Нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента)  $C_n$**  – отношение количества моль-эквивалентов  $n_{\text{Э}}$  растворенного вещества к объёму раствора, измеряется в моль/л или моль-экв/л.

$$C_n = \frac{n_{\text{Э п.в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{n_{\text{п.в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \cdot \frac{1}{f}$$

где  $f$  – фактор эквивалентности вещества, который рассчитывается по формулам:

для кислоты  $f = \frac{1}{k(H)}$ ,  $k(H)$  – количество атомов водорода в кислоте;

для основания  $f = \frac{1}{k(OH)}$ ,  $k(OH)$  – количество гидроксогрупп в основании;

для соли  $f = \frac{1}{k(Me) \cdot n(Me)}$ ,  $k(Me)$  – число атомов металла,  $n(Me)$  – заряд иона металла.

Единицы измерения нормальной концентрации также обозначают буквой **н**, например,  $C_n = 1$  моль/л = 1 н;  $C_n = 0,5$  моль/л = 0,5 н.

4) **Титр  $T$**  – отношение массы растворенного вещества к объёму раствора, измеряется в г/мл.

$$T = \frac{m_{\text{п.в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Для приготовления растворов твёрдые вещества взвешивают на аналитических весах, то есть готовят **навеску**. В случае, если для приготовления раствора используется безводная соль, например, NaCl, то масса навески совпадает с массой растворённого вещества. Если используются **кристаллогидраты** (вещества, содержащие кристаллизационную воду в твёрдом состоянии), то масса навески будет больше, чем масса растворённого вещества в растворе. Например, при растворении в воде навески кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образуется раствор безводной соли  $\text{CuSO}_4$ , при этом масса соли в растворе меньше массы навески.

По содержанию ионов водорода в растворе оценивается его **кислотность**. Для этого используется **водородный показатель рН**.

$$pH = -\lg [H^+]$$

где  $[H^+]$  – концентрация ионов водорода в растворе. рН может изменяться от 0 до 14. Если  $pH < 7$ , концентрация ионов водорода в растворе высока и такая среда является кислой. При  $pH > 7$  концентрация ионов водорода низкая, но высока концентрация гидроксид-ионов, среда является щелочной. При  $pH = 7$  концентрация обоих ионов одинакова, то есть среда является нейтральной.

Для определения реакции среды используются специальные вещества, которые называются **кисотно-основными индикаторами**. В зависимости от среды они находятся в растворе в молекулярной или ионной форме, которые имеют разную окраску (таблица 4). Для определения рН применяется также универсальная индикаторная бумага. Используя цветную шкалу на тубусе, можно по ее цвету определить примерное значение водородного показателя.

Таблица 4. Окраска распространённых кислотно-основных индикаторов.

Индикатор	Окраска раствора		
	кислая среда	нейтральная среда	щелочная среда
Метиловый оранжевый	красная	оранжевая	жёлтая
Фенолфталеин	бесцветная	бесцветная	малиновая
Лакмус	красная	фиолетовая	синяя

## 4.2. РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ №4

### «РАСТВОРЫ»

**Цель работы:** определение теплового эффекта процесса растворения; изучение влияния температуры на растворимость твердых веществ; приготовление растворов веществ заданной концентрации; определение водородного показателя среды с помощью индикаторов; изучение свойств кристаллогидратов и перенасыщенных растворов.

#### Опыт 1. Взятие навески для приготовления раствора заданной концентрации

**Приборы и реактивы:** плоскодонная колба с пробкой объемом 100 мл, весы, стеклянная палочка, набор ареометров, мерный цилиндр объемом 100 мл, кристаллогидрат сульфата кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , кристаллогидрат сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , кристаллогидрат сульфата никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , калька, ножницы, воронка, промывалка.

#### Выполнение опыта:

1. Получив номер варианта у преподавателя, рассчитать навеску кристаллогидрата соли, необходимую для приготовления раствора объемом 100 мл с заданной концентрацией:

Таблица 5.

№ варианта	Кристаллогидрат	Концентрация раствора	Плотность раствора (справочные данные при 20 °С), г/мл
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\omega\%(\text{CuSO}_4) = 2\%$	1,019 г/мл
2	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\omega\%(\text{CoSO}_4) = 2\%$	1,019 г/мл
3	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\omega\%(\text{NiSO}_4) = 4\%$	1,042 г/мл
4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$\omega\%(\text{CuSO}_4) = 4\%$	1,041 г/мл
5	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\omega\%(\text{CoSO}_4) = 4\%$	1,041 г/мл
6	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\omega\%(\text{NiSO}_4) = 2\%$	1,02 г/мл

2. Включить весы, нажав на кнопку «ON/OFF», дождаться, пока на дисплее не установится цифра 0,00.
3. Вырезать из кальки лист необходимого размера для взвешивания соли, загнуть края кальки внутрь и взвесить её на весах, зафиксировав её массу с помощью кнопки RE-ZERO. При этом цифра на дисплее должна обнулиться.
4. С помощью фарфоровой ложки насыпать на кальку кристаллогидрат массой, соответствующей рассчитанной навеске.
5. После измерения обнулить весы, повторно нажав на кнопку «RE-ZERO».
6. В плоскодонную колбу налить примерно 50 мл дистиллированной воды из промывалки.
7. Навеску соли осторожно высыпать в колбу.
8. Добавить дистиллированную воду в колбу, доведя объем до метки 100 мл.
9. Закрыть колбу пробкой и осторожно взбалтывать раствор до полного растворения соли.
10. Полученный раствор вылить через воронку в мерный цилиндр и погрузить в него ареометр с соответствующим диапазоном измерения плотности.
11. Измерить плотность полученного раствора, записать ее значение и сравнить со справочным значением.
12. Заполнить таблицу 6.

Таблица 6.

Формула кристаллогидрата	Заданная концентрация, ω%	Заданный объем раствора, мл	Масса навески, г	Плотность раствора, (справочная), г/мл	Плотность раствора (экспериментальная), г/мл

**Задание:**

1. Сделать вывод о погрешности приготовления раствора с заданной массовой долей растворенного вещества.
2. Почему экспериментальная плотность раствора отличается от справочной?
3. Рассчитать молярную и нормальную концентрацию, а также титр полученного раствора, исходя из экспериментальной плотности.

**Опыт 2. Определение теплового эффекта процесса растворения**

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, промывалка, дистиллированная вода, кристаллический нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , гранулированный гидроксид калия  $\text{KOH}$ , стеклянная палочка, термометр, фарфоровая ложка.

**Выполнение опыта:**

1. В 2 пробирки налить примерно по 2 мл дистиллированной воды из промывалки и в одну из них опустить термометр. Измерить температуру воды, записать полученное значение и убрать термометр.
2. В первую пробирку насыпать 1-2 лопатки кристаллического  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , растворить его при перемешивании с помощью стеклянной палочки.
3. Погрузить термометр в пробирку с полученным раствором нитрата аммония и измерить температуру раствора. Полученное значение записать.
4. Во вторую пробирку с помощью фарфоровой ложки поместить 1-2 гранулы гидроксида калия, перемешать раствор стеклянной палочкой.
5. Погрузить термометр в пробирку с приготовленным раствором гидроксида калия и измерить температуру раствора. Полученное значение записать.

**Задание:**

1. Сделать вывод о тепловом эффекте образования первого и второго растворов.
2. Почему наблюдается изменение температуры при образовании раствора?

### Опыт 3. Зависимость растворимости твердых веществ от температуры

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, кристаллический нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$ , кристаллогидрат сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , дистиллированная вода, промывалка, стеклянная палочка, химические стаканы объемом 400 мл.

#### **Выполнение опыта:**

1. В две пробирки налить по 2 мл дистиллированной воды из промывалки.
2. В первую пробирку добавить небольшое количество нитрата натрия. Приготовить раствор, размешав его стеклянной палочкой.
3. Осторожно добавлять нитрат натрия в раствор, помешивая, до тех пор, пока он не перестанет растворяться, т.е. пока кристаллы не начнут осаждаться на дне пробирки.
4. Во второй пробирке проделать аналогичные действия с кристаллогидратом сульфата меди.
5. В химический стакан налить 200 мл горячей воды и погрузить туда пробирки с полученными растворами. Осторожно подливать горячую воду через определенный промежуток времени, чтоб температура была постоянна.
6. Через некоторое время вытащить пробирки из стакана и пронаблюдать произошедшие в них изменения.
7. В другой химический стакан налить 200 мл холодной воды и, погрузив туда пробирки, оставить их на некоторое время. Пронаблюдать изменения в пробирках.

#### **Задание:**

1. Сделайте вывод о растворимости твердых веществ при понижении и повышении температуры.
2. Исходя из результатов эксперимента, качественно сравните растворимость обеих солей.

### Опыт 4. Определение водородного показателя и реакции среды различными индикаторами

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, растворы веществ, обозначенных номерами 1,2,3 (гидроксида калия  $\text{KOH}$ , соляной кислоты  $\text{HCl}$ , хлорида натрия  $\text{NaCl}$ ), универсальная индикаторная бумага в тубусе, индикаторная бумага или растворы индикаторов (фенолфталеин, лакмус, метиловый оранжевый).

#### **Выполнение опыта:**

1. Получить у преподавателя ёмкости с растворами веществ, обозначенных номерами.
2. Налить 1-2 мл раствора №1 в пробирку под №1, раствора №2 – в пробирку под номером №2, раствора №3 – в пробирку под номером №3..
3. Открыть тубус с универсальной индикаторной бумагой и взять одну полоску.
4. Разделив полоску универсальной индикаторной бумаги на три части, погрузить ее на несколько секунд в пробирки.
5. Аккуратно вытащить полоски с помощью стеклянной палочки и дать им высохнуть.
6. Отметить изменение окраски универсальной индикаторной бумаги.
7. Используя шкалу водородного показателя на тубусе универсальной индикаторной бумаги, определить водородный показатель и реакцию среды в растворе.

- В этих же пробирках сделать опыт с другими индикаторами (лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин), поочередно опуская полоски бумаги в раствор. Если какие-то индикаторы находятся в виде раствора, то каждый добавляют в пробирки отдельно от других в количестве 1-2 капли и отмечают изменение окраски.
- Вылить растворы и промыть пробирки.
- Используя данные об изменении окраски индикаторов, определить реакцию среды (см.теорию).
- Результаты эксперимента занести в таблицу 7.

Таблица 7.

Раствор	Окраска индикаторов			Реакция среды (pH)	Вещество
	универсальный индикатор	фенолфталеин	метиловый		
№1					
№2					
№3					

**Задание:**

- Сделать вывод о значении водородного показателя для растворов №1,2,3, определить реакцию среды и указать какой из них является раствором KOH, HCl и NaCl.
- Написать уравнение электролитической диссоциации этих веществ в растворе и объяснить, чем обусловлена та или иная реакция среды.

**Опыт 5. Получение перенасыщенных растворов**

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, кристаллический тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , дистиллированная вода, промывалка, стеклянная палочка, химические стаканы объемом 400 мл.

**Выполнение опыта:**

- Пробирку на 1/3 объема заполнить кристаллами  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и добавить одну каплю дистиллированной воды из промывалки.
- В стакан объемом 400 мл налить горячую воду и поместить туда пробирку с кристаллами.
- Дождаться полного растворения соли.
- Осторожно достать пробирку из стакана с водой и поместить в штатив, не допуская встряхивания.
- В охлажденный раствор добавить кристаллик тиосульфата натрия. Отметить образование осадка.
- Повторно налить в стакан горячую воду и поместить туда пробирку.
- Дождаться растворения кристаллов.
- Потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Отметить происходящие изменения.

**Задание:**

- Пояснить, почему при добавлении кристаллов в раствор из него начинает выпадать осадок.
- Какие изменения происходят при механическом воздействии на стенки пробирки и почему?



## Опыт 6. Свойства кристаллогидратов

**Приборы и реактивы:** пробирки, штатив для пробирок, кристаллогидрат сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , дистиллированная вода, промывалка, стеклянная палочка, спиртовка, держатель для пробирок.

### Выполнение опыта:

1. Поместить в пробирку небольшое количество кристаллогидрата сульфата меди (3-4 лопатки).
2. Закрепить пробирку в держателе для пробирок.
3. Поднести к пламени спиртовки и нагревать содержимое пробирки до изменения цвета кристаллов.
4. Закрыть спиртовку и охладить пробирку.
5. Добавить в пробирку несколько капель воды.
6. Отметить изменение окраски в пробирке.

### Задание:

1. Почему при нагревании меняется окраска кристаллов? Какой процесс при этом происходит?
2. Поясните, какие изменения происходят при добавлении воды в пробирку и почему.

## 4.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое раствор, растворенное вещество, растворитель? Приведите примеры. Приведите классификацию растворов.
2. Каковы сходства/отличия растворов с механическими смесями и химическими соединениями? Что из себя представляет раствор, согласно современным представлениям?
3. Опишите процесс растворения твердого тела в жидком растворителе. Как происходит кристаллизация?
4. Что такое концентрация? Что такое насыщенный, разбавленный, концентрированный раствор?
5. Опишите способы выражения концентрации растворов, приведите обозначения, формулы для расчета концентраций, единицы измерения (массовая доля, молярная доля, молярная концентрация, моляльная концентрация, нормальная концентрация, титр). Как можно кратко обозначить единицы измерения молярной и нормальной концентрации? Приведите пример. Как рассчитывается эквивалент для кислот, оснований, солей?
6. Что такое растворимость? Приведите классификацию веществ по их растворимости. Как влияет полярность веществ на их растворимость? Как влияет температура на растворимость веществ?
7. Что такое перенасыщенный раствор? В каких условиях его можно получить? В каких случаях избыток растворенного вещества начинает выпадать в осадок из перенасыщенного раствора?
8. Какие процессы протекают при образовании раствора? Как изменяется при этом энергия системы? Какими факторами определяется тепловой эффект процесса растворения?

9. Что такое сольватация, гидратация, сольваты, гидраты? Что представляют собой кристаллогидраты? Приведите примеры. Чем обусловлено образование кристаллогидратов?
10. Что такое коллигативные свойства растворов?
11. Что такое осмос? Поясните, приведите пример. На каком физическом явлении основан осмос?
12. Что такое осмотическое давление? При каких условиях определяется осмотическое давление? Как его можно рассчитать для растворов неэлектролитов и растворов электролитов? Приведите закон Вант-Гоффа. Для каких систем он справедлив?
13. Как изменяется давление насыщенного пара раствора по сравнению с чистым растворителем? Приведите закон Рауля для неэлектролитов и электролитов.
14. Как изменяются температура замерзания раствора и температура кипения раствора по сравнению с чистым растворителем? Как можно рассчитать изменение температуры для неэлектролитов и электролитов? От чего зависят криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные?
15. Что такое электролиты, неэлектролиты? Какие вещества относятся к тому или иному типу? Что такое электролитическая диссоциация? Что такое изотонический коэффициент, чему он может быть равен, от чего зависит?
16. Что такое степень диссоциации? Какие вещества относятся к слабым и сильным электролитам и почему? От чего зависит степень диссоциации?
17. Что такое кажущаяся степень диссоциации? Для каких растворов применимо это понятие? Как ее можно рассчитать?
18. Как записывается выражение константы диссоциации для слабых электролитов? От чего зависит константа диссоциации? Что показывает эта величина?
19. Приведите закон разведения Оствальда. Как зависит степень диссоциации от концентрации электролита?
20. Приведите уравнение электролитической диссоциации воды. К какому типу электролитов она относится?
21. Что такое ионное произведение воды? Чему оно равно? Чему равна концентрация ионов водорода и гидроксогрупп в нейтральном растворе? Каково их соотношение в кислой и щелочной среде?
22. Что такое водородный показатель? Какие значения он может принимать? Как он рассчитывается? Как определить характер среды по значению водородного показателя?

## 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Фазой** называется часть системы, одинаковая во всех точках по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Системы могут быть одно- и многофазными. Системы, состоящие из одной фазы, называют **гомогенными**, а системы, состоящие из двух и более фаз – **гетерогенными**. 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.д.

**Независимые компоненты  $K_n$**  – отдельные химически однородные вещества, которые входят в систему, могут быть выделены из нее и существовать независимо длительное время. Различают однокомпонентные, двухкомпонентные и многокомпонентные системы. **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 также называют **вариантностью** системы. По числу степеней свободы системы разделяют на инвариантные ( $C=0$ ), моновариантные ( $C=1$ ), поливариантные ( $C>2$ ).

Согласно правилу фаз Гиббса, в равновесной системе число фаз  $\Phi$ , число независимых компонентов  $K_n$ , число степеней свободы  $C$  и число внешних факторов, влияющих на равновесие системы  $n$ , связаны следующим соотношением:  $C = K_n - \Phi + n$ .

К внешним факторам  $n$ , влияющих на равновесие системы, относятся температура и давление. Если в системе присутствуют вещества в газообразном состоянии, то оба этих параметра могут оказывать влияние на состояние равновесия, т.е.  $n=2$ . Если газообразных веществ нет, то на состояние равновесия может влиять только температура, т.е.  $n=1$ .

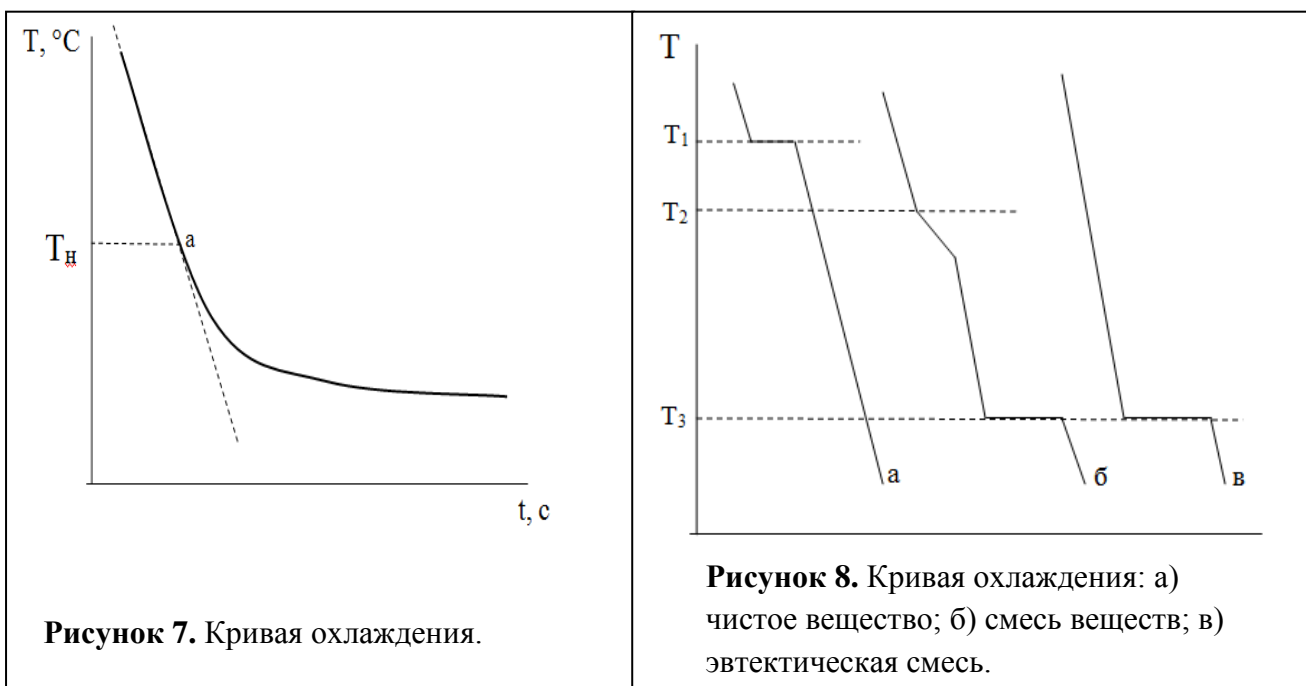
Для изучения многокомпонентных систем используется метод **термического анализа**. На практике применяют два вида термического анализа:

- 1) **Визуальный**. Прозрачный раствор или расплав с определенным соотношением компонентов медленно охлаждается. При визуальном наблюдении первых кристаллов отмечается соответствующая температура кристаллизации. Затем система медленно нагревается и отмечается температура исчезновения кристаллов. При тщательном эксперименте температура появления и исчезновения кристаллов расходятся менее чем на  $0,1$  °C.
- 2) **Кривые охлаждения**. Этот метод основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких изменений, температура падает практически с постоянной скоростью. Изменение числа или вида фаз системы при охлаждении сопровождается выделением тепла, поэтому падение температуры замедляется или временно прекращается. Таким образом, зависимость температуры системы от времени (**кривая охлаждения**) сначала имеет линейный характер, а затем появляется излом, который указывает на начало некоторых превращений в системе (рис.7, точка а). Точка изгиба кривой соответствует температуре начала кристаллизации  $T_n$ . Чистые вещества кристаллизуются при постоянной температуре, поэтому для них температура начала и конца кристаллизации совпадает ( $T_1$ ), то есть они затвердевают мгновенно при определенной температуре (рис.8а).

Для смесей из нескольких компонентов различного состава температуры начала  $T_2$  и конца кристаллизации  $T_3$  отличаются (рис. 8б). При температуре начала кристаллизации появляются первые кристаллы, выпадение которых продолжается при охлаждении, а полностью система

затвердевает при температуре конца кристаллизации. Температура начала кристаллизации зависит от состава смеси.

Также, многокомпонентные системы могут образовывать смесь, называемую эвтектикой. **Эвтектика** имеет определенную структуру и дает при температуре своего плавления расплав, насыщенный относительно всех компонентов, входящий в его состав. Температура плавления эвтектики называется **эвтектической температурой**. Температура конца кристаллизации для всех составов одинакова и равна эвтектической температуре  $T_3$  (рис.8в). Характерной особенностью эвтектики является то, что она, как и чистые вещества, затвердевает при определенной температуре, то есть температура начала и конца кристаллизации совпадают.

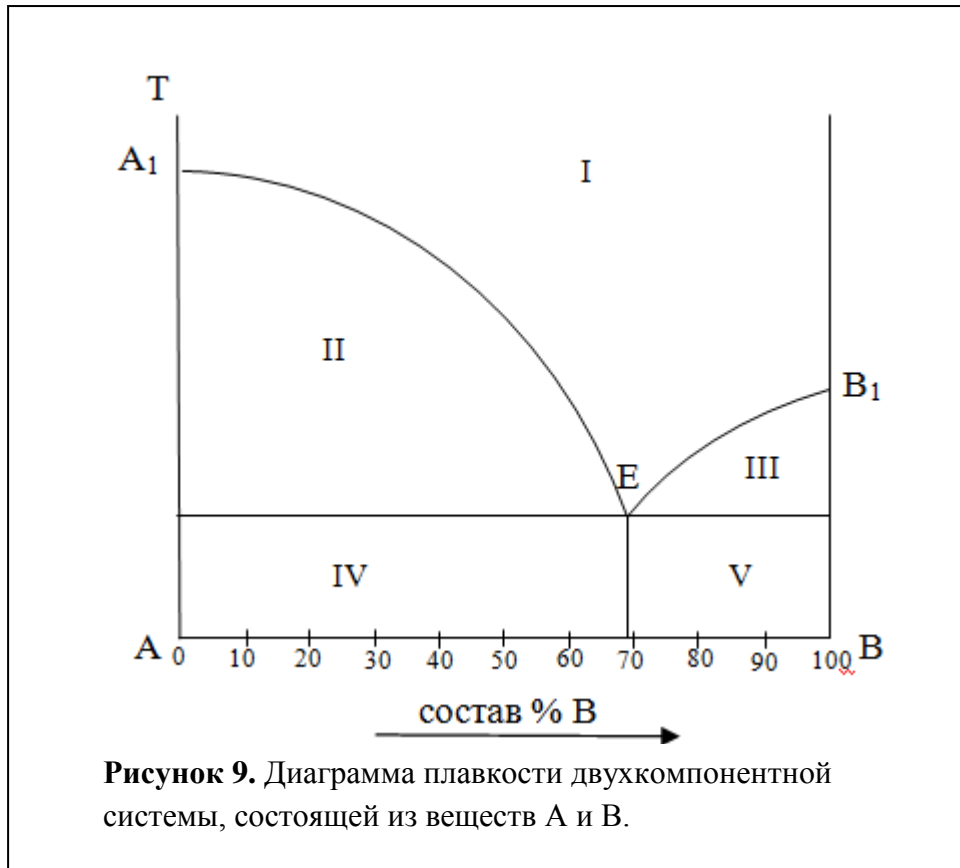


Свойства многокомпонентных систем можно описать с помощью диаграммы плавкости. **Диаграмма плавкости** представляет собой зависимость температуры плавления смеси от ее состава (рис.9). На диаграмме можно выделить характерные области, линии и точки.

Так как в данной системе отсутствуют газообразные вещества, то число независимых параметров, влияющих на равновесие системы  $n=1$ . Число компонентов данной диаграммы  $k = 2$ .

Линии, отвечающие за твердое состояние вещества, называются **линиями солидуса**. Линии, отвечающие за жидкое состояние вещества – **линиями ликвидуса**.

- Линия  $A_1A$  – линия солидуса компонента А. Эта линия отвечает за 1 фазу - твердый компонент А :  $S(A)$ .
- Линия  $B_1B$  – линия солидуса компонента В. Эта линия отвечает за 1 фазу - твердый компонент В :  $S(B)$ .
- Точка  $A_1$  – температура плавления (кристаллизации) чистого компонента А. В этой точке в равновесии находятся две фазы – твердый компонент А и жидкий компонент А:  $L(A) \leftrightarrow S(A)$ .
- Точка  $B_1$  – температура плавления (кристаллизации) чистого компонента В. В этой точке в равновесии находятся две фазы – твердый компонент В и жидкий компонент В:  $L(B) \leftrightarrow S(B)$ .



- Область I – область, отвечающая одной фазе, жидкому расплаву компонентов А и В:  $L(A+B)$ .
- Область II – кристаллы компонента А в жидком расплаве, область существования двух фаз:  $S(A) \leftrightarrow L(A+B)$ .
- Область III – кристаллы компонента В в жидком расплаве, область существования двух фаз:  $S(B) \leftrightarrow L(A+B)$ .
- Линия  $A_1E$  – линия ликвидуса расплава, насыщенного твердым компонентом А, в равновесии находятся 2 фазы:  $S(A) \leftrightarrow L(A+B)$ .
- Линия  $B_1E$  – линия ликвидуса расплава, насыщенного твердым компонентом В, в равновесии находятся 2 фазы:  $S(B) \leftrightarrow L(A+B)$ .
- Точка Е – *точка эвтектики*, в равновесии находятся три фазы:  $S(A) \leftrightarrow L(A+B) \leftrightarrow S(B)$ . Состав эвтектики является постоянным для любой многокомпонентной системы. Жидкий расплав, соответствующий такому составу, будет кристаллизоваться при постоянной температуре, то есть температура начала и конца кристаллизации равна эвтектической температуре.
- Область IV – область, отвечающая двум фазам, кристаллам компонента А и кристаллам эвтектики, в равновесии находятся две фазы:  $S(A) \leftrightarrow S_э(A+B)$ .
- Область V – область, отвечающая двум фазам, кристаллам компонента В и кристаллам эвтектики, в равновесии находятся две фазы:  $S(B) \leftrightarrow S_э(A+B)$ .

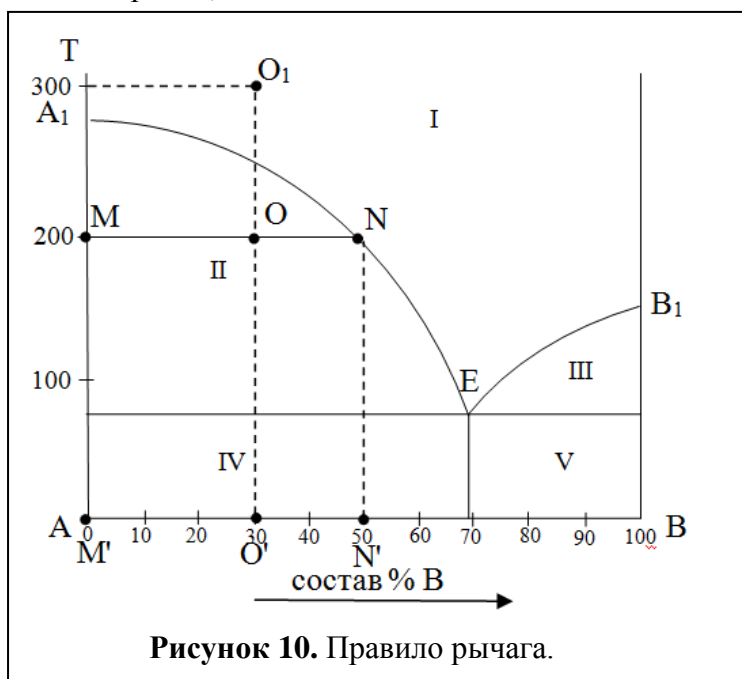
Диаграмма плавкости позволяет при заданных температуре и исходном составе расплава определять массу и состав образующихся при этом твердой и жидкой фаз. Массы образующихся твердой и жидкой фазы определяются по правилу рычага.

**Правило рычага:** масса твердой фазы относится к массе всей системы также, как на диаграмме отрезок ноды, прилегающий к линии ликвидуса (отрезок ON), относится к длине всей ноды (MN).

Масса жидкой фазы относится к массе всей системы также, как на диаграмме отрезок ноды, прилегающей к линии солидуса (отрезок MO), относится к длине всей ноды (MN).

Определим, используя диаграмму плавкости двухкомпонентной системы A+B, массу твердой и жидкой фаз, образующихся при охлаждении от 300 до 200 °С жидкого расплава массой 0,2 кг, с первоначальным составом 30%B и 70%A (рис. 10). Построим по начальной температуре 300 °С и составе фигуративную точку O<sub>1</sub>. Эта точка попадает в область I, где находится жидкий расплав L(A+B). При охлаждении до 200 °С на пересечении температуры и состава получаем фигуративную точку O, которая находится в области II, что соответствует двум фазам S(A) ↔ L(A+B). Т.е. при охлаждении расплава с данным составом до температуры 200 °С из расплава начинают выпадать кристаллы компонента А. Таким образом, твердая фаза представляет собой 100% компонент А. Т.к. часть компонента А выпадает из расплава, состав расплава будет меняться. Для определения состава расплава проводим через точку O линию, параллельную оси состава. Обозначим точкой М точку пересечения с линией солидуса, точкой N – точку пересечения с линией ликвидуса. Отрезок MN называется нодой. Точка O делит ноду на два отрезка: отрезок ON – отвечает за жидкую фазу, отрезок OM – отвечает за твердую фазу. Для определения состава жидкой фазы из точки N опускаем перпендикуляр на ось состава и получаем точку N', соответствующую новому составу расплава. Т.о состав расплава после охлаждения будет 50% А и 50% В.

Таким образом,



$$\frac{m_{ТВ}}{m_o} = \frac{NO}{MN}$$

$$\frac{m_{ж}}{m_o} = \frac{MO}{MN}$$

где  $m_{ТВ}$  - масса твердой фазы  
 $m_{ж}$  - масса жидкой фазы  
 $m_o$  - общая масса всей системы

по диаграмме определяем:

$$NO = N' - O' = 50 - 30 = 20$$

$$MO = O' - M' = 30 - 0 = 30$$

$$MN = N' - M' = 50 - 0 = 50$$

Рассчитаем массы твердой и жидкой фазы:

$$\frac{m_{ТВ}}{m_o} = \frac{NO}{MN} \quad ; \quad m_{ТВ} = \frac{NO}{MN} \cdot m_o = \frac{20}{50} \cdot 0,2 = 0,08 \text{ кг}$$

$$\frac{m_{ж}}{m_o} = \frac{MO}{MN} \quad ; \quad m_{ж} = \frac{MO}{MN} \cdot m_o = \frac{30}{50} \cdot 0,2 = 0,12 \text{ кг}$$

Таким образом, при охлаждении расплава массой 0,2 кг и составом 30%A и 70% В, до температуры 200 °С, мы получаем жидкий расплав массой 0,12 кг и составом 50%A и 50%B, и твердый компонент А массой 0,08 кг.

## 5.2. РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ №5

### «ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ»

**Цель работы:** с использованием метода термического анализа построить диаграмму плавкости двухкомпонентной системы; описать состояние системы, соответствующее областям, линиям

и точкам на диаграмме; рассчитать число степеней свободы и вычислить состав твердой и жидкой фаз по правилу рычага при определенной температуре.

**Приборы и реактивы:** пробирки со смесью нафталина и дифениламина в различных соотношениях; водяная баня; стаканы объемом 250 мл.

**Выполнение опыта:**

1. Каждая микрогруппа получает преподавателя пробирки с определенным соотношением нафталина (Н) и дифениламина (ДФА). Записывают номера полученных пробирок.
2. Пробирки помещают в водяную баню и ждут, когда смесь полностью расплавится. **Внимание!** В зависимости от соотношения Н и ДФА смесь будет плавиться при более высокой или более низкой температуре. Поэтому в некоторых пробирках плавление смеси может занять длительное время.
3. Вытаскивают пробирки и каждую из них помещают в пустой стакан объемом 250 мл.
4. Наблюдают за смесью в пробирках, визуально определяя момент появления первых кристаллов. По термометру отмечают температуру кристаллизации.
5. Ставят пробирки в водяную баню повторно, дождавшись расплавления смеси. Нагревают смесь до температуры, выше температуры кристаллизации, определенной ранее, на 5 градусов.
6. Вытаскивают пробирки и ставят каждую в пустой стакан.
7. Фиксируют температуру через каждые 10-30 секунд, пока расплав полностью не затвердеет.

**Задание:**

1. Для каждой пробирки построить кривую охлаждения (зависимость температуры расплава от времени).
2. По кривой охлаждения графически определить температуру кристаллизации расплава. Для этого провести касательную к первым точкам кривой охлаждения (рис.7). Температуру начала кристаллизации ( $T_n$ ) для смеси определить по точке изгиба кривой охлаждения (точка а).
3. Каждой микрогруппе внести в общую таблицу 8 температуру начала кристаллизации, определенную методом кривых охлаждения для исследуемых смесей.

Таблица 8.

Номер пробирки	Содержание Н, %	Содержание ДФА, %	Температура начала кристаллизации, $T_n$	Температура конца кристаллизации, $T_k$
	100	0		
	90	10		
	80	20		
	70	30		
	60	40		
	50	50		
	40	60		
	30	70		
	20	80		
	10	90		
	0	100		

4. Исходя из полученных данных, определить, какая смесь является эвтектической.
5. Определить по полученным данным температуру конца кристаллизации всех смесей и записать в таблицу 8.
6. По данным таблицы 8 построить диаграмму плавкости двухкомпонентной системы нафталин/дифениламин (рис. 9).
7. Описать области, линии, точки на диаграмме и рассчитать для них число степеней свободы.
8. Используя правило рычага, определить состав и массу жидкой и твердой фаз при охлаждении расплава от температуры  $T_1$  до  $T_2$  (по вариантам).

Таблица 9.

Состав смеси	Начальная температура расплава $T_1$	Конечная температура расплава $T_2$	Масса расплава, кг
70% Н, 30% ДФА	80	50	0,2
75% Н, 25% ДФА	70	45	0,1
80% Н, 20% ДФА	82	62	2
40% Н, 60% ДФА	60	35	0,5
10% Н, 90% ДФА	72	40	1
50% Н, 50% ДФА	65	45	0,6

### 5.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятию «фаза».
2. Что такое гетерогенные и гомогенные системы?
3. Что такое фазовое равновесие? Чем оно характеризуется?
4. Сформулируйте правило фаз Гиббса, поясните, какие величины туда входят.
5. Что такое диаграмма состояния?
6. Приведите диаграмму плавкости двухкомпонентной системы с простой эвтектикой (эвтектическую диаграмму). Охарактеризуйте линии, точки и области этой диаграммы.
7. Что такое эвтектика?
8. Сформулируйте правило рычага. Для чего оно используется?
9. Приведите диаграмму плавкости двухкомпонентной системы, образующей устойчивое химическое соединение (дистектическую диаграмму). Охарактеризуйте линии, точки и области этой диаграммы.
10. Что такое твердый раствор?
11. Дайте характеристику твердых растворов внедрения, замещения и вычитания. При каких условиях образуются эти типы растворов?
12. Приведите диаграмму плавкости двухкомпонентной системы, образующей твердый раствор замещения с неограниченной растворимостью. Охарактеризуйте линии, точки и области этой диаграммы.
13. Приведите диаграмму плавкости двухкомпонентной системы, образующей твердый раствор замещения с ограниченной растворимостью. Охарактеризуйте линии, точки и области этой диаграммы.



## 6. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТОВ

### **Выполнение лабораторной работы включает:**

1. Подготовку отчета (внеаудиторно)
2. Устный ответ по теории (аудиторно)
3. Выполнение эксперимента (аудиторно)
4. Оформление отчета (аудиторно, внеаудиторно).

**1. Подготовка отчета.** Каждый студент делает подготовку отчета к лабораторной работе. Отчет выполняется письменно в тетради. Отчеты, выполненные в электронном виде, не принимаются.

Общая структура отчета:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Краткий теоретический материал (в форме конспекта, схем, таблиц – основные термины, формулы, законы).

Для каждого опыта:

- Название опыта.
- Приборы и реактивы (если используются для всех опытов одинаковые приборы и реактивы, можно их написать после теоретического материала).
- Ход работы (кратко).
- Уравнения реакций.

После каждого опыта нужно оставить место для дальнейшего оформления на занятии.

**2. Устный ответ по теории.** Подготовка теоретического материала по контрольным вопросам к теме лабораторной работы.

**3. Выполнение эксперимента.** Для выполнения лабораторных группа студентов разбивается на микрогруппы (по желанию) по 3-4 человека (в зависимости от численности группы), но не более чем на 6 микрогрупп. Каждая микрогруппа получает макет лабораторной работы. Работа в микрогруппе должна быть слаженной, так как время выполнения очень ограничено.

### **4. Оформление отчета.**

После выполнения эксперимента отчет дополняют:

- Графиками. Графики строят на бумаге в клеточку, соблюдая масштаб. Необязательно начинать откладывать значения от нуля. График должен иметь подробный вид.
- Расчетами. Все расчеты приводятся с формулами, цифрами и единицами измерения.
- Таблицами.
- Выводами.

Вывод делают по всей работе или по каждому опыту - в зависимости от цели работы и ее специфики. Вывод должен быть сделан исходя из цели работы, должно быть показано изучение тех или иных закономерностей, правил, процессов на основе знания теоретического материала.

Каждый студент у себя в тетради оформляет отчет согласно структуре, приведенной выше и сдает преподавателю на проверку.

## **7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Основы общей и физической химии: Учебное пособие / Тихонова М. В., Екимова И. А. - 2015. 200 с.: Научно-образовательный портал ТУСУР, <http://edu.tusur.ru/publications/5136>.
2. Чикин Е.В. Химия [Текст]: учебное пособие / Е. В. Чикин; Министерство образования и науки Российской Федерации, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (Томск), Факультет дистанционного обучения. - Томск: Эль Контент, 2012. - 170 с.: ил. - Библиогр.: с. 157. : Библиотека ТУСУР.
3. Химия: Учебное пособие / Чикин Е. В. - 2012. 170 с.: Научно-образовательный портал ТУСУР, <http://edu.tusur.ru/publications/1138>.
4. Коровин Н.В. Общая химия : учебник для вузов / Н. В. Коровин. - 7-е изд., испр. - М. : Высшая школа, 2006. - 556[4] с. : ил., табл. - (Победитель конкурса учебников). - Библиогр.: с. 546. -Предм. указ.: с. 547-558.: Библиотека ТУСУР.