

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

О.Б. Кукина

ХИМИЯ

Лабораторный практикум

для студентов 1 курса специальности 08.05.01
«Строительство уникальных зданий и сооружений»

Воронеж 2017

УДК 54.00
ББК 24.1
К896

Рецензенты:

*А.Ф. Сидоркин, к. ф-м. н., зав. кафедрой физики и химии ВУНЦ ВВС
Военно-воздушной академии им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина;
А.Н. Зяблов, доктор хим. наук, доцент кафедры аналитической химии
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»*

Кукина, О.Б.

К896 ХИМИЯ : лабораторный практикум для студентов 1 курса специальности 08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений» /
О.Б. Кукина. – Воронеж : ВГТУ, 2017. – 108 с.
ISBN 978-5-7731-0514-5

Учебное пособие в доступной сжатой форме включает в себя основные теоретические положения, лабораторные работы, примеры решения типовых задач, задания для самостоятельной работы по наиболее важным разделам химии.

Учебное пособие составлено в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по дисциплине «Химия».

Ил. 15. Табл. 34. Библиогр.: 8 назв.

УДК 54.00
ББК 24.1

Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом ВГТУ

ISBN 978-5-7731-0514-5

© Кукина О.Б., 2017
© Оформление. ВГТУ, 2017

ВВЕДЕНИЕ

Химия – наука, которая представляет собой систему знаний о связи состава, строения и свойств материалов, используемых в строительстве, а также технологии их применения при изготовлении изделий и сооружений. Химия и строительство – две обширные и древние области деятельности человека, в течение многих веков развиваются в тесном контакте, взаимопроникая друг в друга. В основе получения и эксплуатации строительных материалов лежат физико-химические и химические явления и процессы, понимание и раскрытие которых базируется на фундаментальных законах и представлениях химии. Можно с уверенностью сказать, что характерная особенность строительства – это быстрое освоение и продуктивное использование всего нового, что появляется в химической науке.

Выполнение лабораторных работ является обязательной частью учебного плана, так как химия во многом основана на экспериментальных исследованиях. Кроме того, лабораторные работы подтверждают практическую значимость основных теоретических положений химии.

Задача пособия – научить студента самостоятельно выполнять экспериментальные работы, уметь находить в полученных данных подтверждение теоретическим закономерностям, развить у студента способность логического мышления, вооружить знаниями, необходимыми для их практической деятельности.

Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории

До начала занятий необходимо внимательно ознакомиться с темой работы, используя учебник, конспект лекций и методические указания.

Основным местом выполнения лабораторной работы является рабочий стол, на котором необходимо соблюдать чистоту и порядок. За каждым студентом в лаборатории закрепляется определенное рабочее место. Химические опыты выполняются в строгом соответствии с рабочим заданием, и все наблюдения записываются в специальную рабочую тетрадь. На рабочем месте не должно быть ничего лишнего.

Следует пользоваться чистыми реактивами и посудой. Слянки с реактивами общего пользования должны находиться на определенном месте; их нельзя переносить на рабочие столы. Если реактив взят в избытке и полностью не израсходован, категорически воспрещается выливать его обратно в склянку. Все пролитое или рассыпанное на столе или на полу следует тотчас же убрать и нейтрализовать.

Дорогостоящие и токсичные реактивы (соли серебра, галогенорганические вещества и т.д.) после выполнения опыта надо вылить в специальную склянку для слива, находящуюся в вытяжном шкафу.

Работая в химической лаборатории, студенты должны выполнять требования по технике безопасности.

Все опыты с вредными и пахучими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу. При нагревании жидкости пробирку в держателе следует располагать отверстием от себя и людей, находящихся рядом. Наливая раствор, держать пробирку и склянку на некотором отдалении от себя во избежание попадания жидкости на одежду и обувь.

Работа с концентрированными кислотами и щелочами требует максимального внимания и осторожности, особенно при нагревании. При небрежном выполнении опыта возможны ожоги кислотами и щелочами. В этом случае необходимо немедленно промыть обожженный участок большим количеством воды, а затем остатки кислоты нейтрализовать 2-процентным раствором соды; а щелочи – 2-процентным раствором борной кислоты.

Категорически запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе. По окончании работы необходимо тщательно убрать рабочее место, вымыть посуду.

Работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ВЕЩЕСТВА

1.1. Цель работы

- Освоить экспериментальный метод определения молекулярной массы газа.
- Научиться вести химические расчеты, используя основные понятия и законы химии.

1.2. Теоретические сведения

Молекулярная масса является основной характеристикой любого вещества, простого или сложного.

Основные понятия химии - относительная молекулярная масса (M_r), молярная масса (M , г/моль), количество вещества (ν , моль), молярный объем ($V_m = 22,4$ л/моль), число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. В этой же работе рассмотрены основные законы химии, в том числе закон Авогадро и следствия из закона, позволяющие проводить химические расчеты.

Экспериментальное определение молекулярной (молярной) массы газообразных веществ основано на применении закона Авогадро и его следствий.

Молярная масса газа определяется на основании молярного объема (V_m). Один моль любого газа при нормальных условиях (н.у.) ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 273$ К) занимает объем, равный 22,4 л: $V_m = 22,4$ л/моль.

Зная массу газа в определенном объеме, можно вычислить его молярную массу:

$$M = (m/V^\circ) \cdot V_m, \quad (1.1)$$

где M – молярная масса газа, г/моль; m – масса газа, г; V° – объем газа (н.у.), л; V_m – молярный объем.

Выражение m/V представляет собой массу единицы объема газа (н.у.), т.е. его абсолютную плотность ρ (г/л; кг/м³). Молярная масса газа равна

$$M = \rho \cdot V_m = 22,4 \cdot \rho \quad (1.2)$$

Если объем газа измерен при температуре и давлении, отличных от нормальных (p , T), то для вычисления абсолютной плотности ρ объем газа необходимо привести к нормальным условиям (p° , T°), используя формулу, объединяющую законы Бойля-Мариотта и Гей-Люсака:

$$pV/T = p^\circ \cdot V^\circ / T^\circ, \text{ тогда } V^\circ = p \cdot V \cdot T^\circ / T \cdot p^\circ \quad (1.3)$$

Молекулярная масса (молярная масса) газа может быть определена через его относительную плотность по другому газу, молекулярная масса которого известна.

Относительной плотностью газа ($D_2(1)$) называется отношение массы определенного объема одного газа (m_1) к массе такого же объема другого газа (m_2), взятых при одних и тех же условиях, а значит, и отношение молярных масс этих газов (M_1 и M_2):

$$D_2(1) = m_1/m_2 = M_1/M_2; \quad (1.4)$$

$$M_1 = D_2(1) \cdot M_2 \quad (1.5)$$

Отношение m_1/m_2 и M_1/M_2 показывает, во сколько раз один газ тяжелее или легче другого газа. Если плотность исследуемого газа определяется, по воздуху, средняя молярная масса которого ~ 29 г/моль, то молярная масса газа равна:

$$M = 29D_{\text{возд}}(1) \quad (1.6)$$

Определение молекулярной массы с помощью уравнения Менделеева - Клапейрона:

$$pV = \nu RT, \text{ или } pV = \frac{m}{M}RT, \quad (1.7)$$

где ν – количество (моль) газа, m – масса газа, M – его молярная масса, R – универсальная газовая постоянная.

1.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

- сущность понятий относительная атомная и молекулярная масса, моль, молярная масса атомов, молекул;
- абсолютная и относительная плотность газа, молярный объём, число Авогадро;
- основные стехиометрические законы: сохранение массы вещества, постоян-

ства состава, объёмных отношений, объединённый закон Гей-Люссака и Бойля-Мариотта, закон Авогадро и его следствия.

Типовая задача

Какую массу CaCO_3 надо взять, чтобы получить при прокаливании диоксид углерода, занимающий объём $25 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ при 15°C и давлении 104000 Па ? Какова абсолютная плотность CO_2 и его относительная плотность по водороду?

Решение. Запишем уравнение реакции разложения карбоната кальция $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. По уравнению Менделеева-Клапейрона определим количество молей диоксида углерода (CO_2): $\nu = (p \cdot V)/(R \cdot T)$ ($R=8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$); $\nu = (104000 \cdot 25 \cdot 10^{-2})/(8,31 \cdot (273 + 15)) = 10,86$ (моль). Согласно уравнению реакции из одного моля CaCO_3 ($M=100 \text{ г/моль}$) образуется один моль CO_2 ($M=44 \text{ г/моль}$), поэтому, для получения $10,86$ моль CO_2 , потребуется $10,86$ моль CaCO_3 . Этому количеству CaCO_3 (моль) отвечает масса $m(\text{CaCO}_3) = \nu \cdot M(\text{CaCO}_3) = 10,86 \cdot 100 = 1086 \text{ г} = 1,086 \text{ кг}$.

Абсолютная плотность равна отношению молярной массы газа к молярному объёму: $\rho = M / V_m = 44 / 22,4 = 1,96 \text{ (г/л)}$.

Относительная плотность одного газа по другому ($D_2(1)$) равна отношению их молярных масс $D_{\text{H}_2}(\text{CO}_2) = M(\text{CO}_2)/M(\text{H}_2) = 44 \text{ (г/моль)}/2 \text{ (г/моль)} = 22$.

1.4. Рабочее задание

Определение молекулярной массы углекислого газа

Метод основан на определении массы измеренного объёма газа в условиях опыта (p , T). В основе получения CO_2 лежит реакция



Диоксид углерода получают на установке, изображенной на рис. 1.

В склянке 3, заполненной водой, CO_2 освобождается от хлороводорода, а в склянке 4 с концентрированной серной кислотой – от влаги.

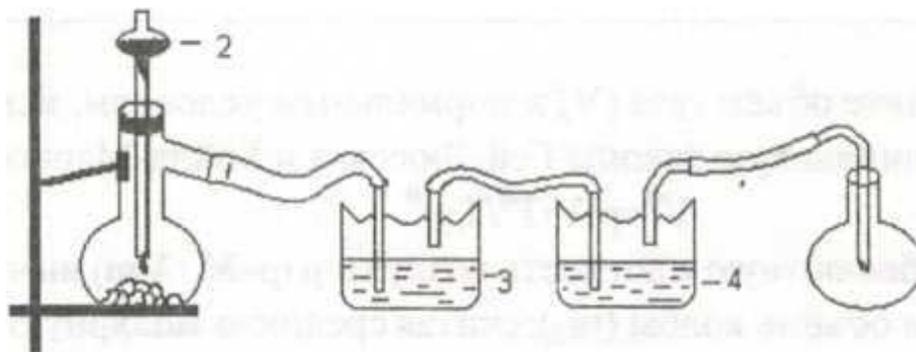


Рис. 1. Установка для получения CO_2 :

- 1 – реакционная колба; 2 – делительная воронка с раствором HCl ;
3, 4 – промывные склянки; 5 – колба-приемник CO_2

Последовательность выполнения работы следующая:

- 1) сухую колбу ёмкостью 0,250 л закройте пробкой, нижний уровень пробки отметьте карандашом для надписей по стеклу;
- 2) взвесьте на технических весах (точность 0,01 г) колбу с воздухом, закрытую пробкой m_1 (г);
- 3) поместите в реакционную колбу несколько кусочков мраморной крошки и из воронки прилейте раствор HCl. Образующийся в результате реакции CO_2 в течение 3 – 4 минут наполняет колбу-приемник, вытесняя из нее воздух;
- 4) наполненную диоксидом углерода колбу закройте пробкой так, чтобы она вошла до метки, и взвесьте на тех же весах, на которых взвешивали колбу с воздухом m_2 (г);
- 5) измерьте объем колбы (V) в условиях опыта (p, T). Для этого заполните колбу водой до метки и вылейте воду в мерный цилиндр;
- 6) отметьте показания барометра (p) и термометра (t) во время опыта;
- 7) внесите результаты опыта в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты опыта

| Масса колбы с воздухом m_1 , г | Масса колбы с CO_2 m_2 , г | Объем колбы (газа) V, л | Давление p, Па | Температура T, К |
|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|----------------|------------------|
| | | | | |

8) приведите объём газа (V) к нормальным условиям, используя формулу, объединяющую законы Гей-Люссака и Бойля-Мариотта:

$$V^\circ = pVT^\circ / Tr^\circ.$$

9) через абсолютную плотность воздуха ρ ($\rho = M/Vm$) вычислите массу воздуха в объёме колбы (m_3), считая среднюю молярную массу воздуха равной 29 г/моль: $m_3 = \rho \cdot V^\circ = (29/22,4) \cdot V^\circ$;

10) рассчитайте массу пустой колбы (m_4) и массу CO_2 в объёме колбы (m_5):

$$m_4 = m_1 - m_3 \text{ и } m_5 = m_2 - m_4$$

11) вычислите относительную молекулярную массу диоксида углерода и его молярную массу через относительную плотность CO_2 по воздуху:

$$D_{\text{возд.}}(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/m_{\text{возд.}} = m_5/m_3 \text{ и } M(\text{CO}_2) = D_{\text{возд.}}(\text{CO}_2) \cdot M_{\text{возд.}}$$

Вычислите относительную ошибку опыта ($\Delta M_{\text{отн}}$), %.

$$\Delta M_{\text{отн}} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{опыт}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100 \%$$

1.5. Выводы

Перечислите основные понятия и законы атомно-молекулярного учения, использованные при расчётах молекулярной массы газа.

Задания для самостоятельной работы

1. Какое количество вещества (моль) содержится в $0,1 \text{ м}^3$ водорода (н.у.) и в $0,1 \text{ кг}$ этого газа?
2. Вычислите относительную плотность по воздуху газовой смеси, в которой объёмные доли метана CH_4 и этана C_2H_6 равны 52 и 48 % соответственно. Тяжелее или легче воздуха эта смесь?
3. Определите давление $0,1 \text{ кг}$ пропана в сосуде объёмом 10^2 м^3 при $-2 \text{ }^\circ\text{C}$.
4. Образец алюминия массой 3 г , содержащий 10 % примесей, взаимодействует с избытком соляной кислоты.

Рассчитайте:

- количество (моль) образовавшегося хлорида алюминия и его массу; массовую долю алюминия в хлориде алюминия;
- объём выделившегося водорода при нормальных условиях и в условиях, отличных от нормальных: $T = 298 \text{ К}$ и $p = 98600 \text{ Па}$.

Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА ВЕЩЕСТВА

2.1. Цель работы

- Научиться проводить расчеты эквивалентов простых и сложных веществ; усвоить закон эквивалентов.
- Освоить экспериментальный метод определения эквивалента вещества.

2.2. Теоретические сведения

Эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ могут быть определены экспериментально и вычислены исходя из состава соединения.

Значение эквивалента вещества зависит от того, в какой конкретной реакции оно участвует. Молярная масса эквивалента основания может быть вычислена как частное от деления молярной массы основания на его кислотность, определяемую числом вступающих в реакцию гидроксильных групп. Для вычисления молярной массы эквивалента кислоты необходимо молярную массу кислоты разделить на ее основность, которая определяется числом атомов водорода, замещающихся на атомы металла.

Чтобы вычислить молярную массу эквивалента соли, надо молярную массу соли разделить на произведение числа атомов металла в молекуле соли на его степень окисления.

Эквивалентным объёмом ($V_{\text{э}}$) называется объём, занимаемый эквивалентом газообразного вещества (н.у.).

Учитывая, что молекулы простейших газов двухатомны (H_2 , O_2), и зная молярный объем газа ($V_m^0=22,4$ л/моль), можно рассчитать молярные объемы эквивалентов:

$$V_{\text{э}}^0(H_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ (л/моль)}; \quad V_{\text{э}}^0(O_2) = \frac{1}{4} \cdot 22,4 = 5,6 \text{ (л/моль)}.$$

В соответствии с законом эквивалентов массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их молярным массам (объемам) эквивалентов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}}(1)}{M_{\text{э}}(2)}; \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\text{э}}^0(1)}{V_{\text{э}}^0(2)}; \quad \frac{m_1}{M_{\text{э}}(2)} = \frac{V_2^0}{V_{\text{э}}^0(2)}, \quad (2.1)$$

где m_1 и m_2 – массы веществ;
 V_1^0 и V_2^0 – объемы газообразных веществ (н.у.);
 $M_{\text{э}}(1)$ и $M_{\text{э}}(2)$ – молярные массы эквивалентов веществ;
 $V_{\text{э}}^0(1)$ и $V_{\text{э}}^0(2)$ – молярные объемы эквивалентов газообразных веществ.

2.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

- сущность понятий атомная и молекулярная массы; моль, молярный объем; число Авогадро;
- основные стехиометрические законы: сохранения массы вещества, постоянства состава; закон Авогадро и следствия этого закона;
- расчет по химическим формулам и уравнениям.
- эквиваленты простых и сложных веществ, молярная масса эквивалента, молярный объем газообразных веществ;
- закон эквивалентов.

Типовые задачи

Задача 1. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если известно, что при соединении 7,2 г металла с хлором было получено 28,2 г соли. Молярная масса эквивалента хлора равна 35,5 г/моль. Какова атомная масса металла? Валентность металла равна двум.

Решение. Согласно закону эквивалентов вещества соединяются между собой в количествах, пропорциональных молярным массам эквивалентов:

$$m_1/m_2 = M_{\text{э}}(1)/M_{\text{э}}(2);$$

$$M_{\text{э}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_{\text{э}}(\text{Cl})}{m(\text{Cl})} = \frac{7,2 \cdot 35,5}{28,2 - 7,2} = 12 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалента элемента связана с атомной массой элемента соотношением $M_{\text{э}} = M/V$, где V – валентность элемента. Валентность металла равна двум, тогда молярная масса атома равна

$$M = 2 \cdot M_{\text{э}} = 2 \cdot 12 = 24 \text{ г/моль}.$$

Задача 2. Вычислить молярную массу эквивалента гидроксида магния в реакциях обмена:



Решение. В реакции (1) один моль Mg(OH)_2 взаимодействует с двумя молями HCl . Молярная масса эквивалента HCl равна ее молярной массе, следовательно, один моль Mg(OH)_2 взаимодействует с двумя эквивалентами HCl и молярная масса эквивалента Mg(OH)_2 равна половине его молярной массы:

$$M_{\text{э}}(\text{Mg(OH)}_2) = \frac{M(\text{Mg(OH)}_2)}{2} = \frac{58}{2} = 29 \text{ (г/моль)}.$$

В реакции (2) один моль Mg(OH)_2 взаимодействует с одним молем HCl , а эквивалент Mg(OH)_2 с эквивалентом HCl . Значит, молярная масса эквивалента Mg(OH)_2 равна его молярной массе:

$$M_{\text{э}}(\text{Mg(OH)}_2) = M(\text{Mg(OH)}_2) = 58 \text{ г/моль}.$$

Задача 3. Вычислить молярный объем эквивалента CO_2 в реакции



Решение. В соответствии с уравнением реакции 1 моль CO_2 (22,4 л) взаимодействует с 1 молем CaCO_3 . Молярная масса эквивалента CaCO_3 равна половине его молярной массы, следовательно, молярный объем эквивалента CO_2 равен половине молярного объема газа:

$$V^{\text{о}}_{\text{э}}(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

2.4. Рабочее задание

Определение эквивалента карбоната кальция

Определение эквивалента CaCO_3 основано на измерении объема оксида углерода (IV), образующегося в результате реакции:



В данной реакции 1 моль CO_2 образуется при участии двух эквивалентов HCl , поэтому:

эквивалент CO_2 равен 1/2 моль,

молярная масса эквивалента $M_{\text{э}}(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} \cdot 44 = 22 \text{ (г/моль)},$

эквивалентный объем $V^{\text{о}}_{\text{э}}(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ (л/моль)}$

Для определения эквивалента вещества соберите установку, схема которой приведена на рисунке 2.

В одно колено реакционного сосуда 1 поместите взвешенный на аналитических весах кусочек мрамора с массой (m), а во второе колено – до половины его объема раствор HCl . Соедините реакционный сосуд с бюреткой, как это по-

казано на рис. 2., и проверьте прибор на герметичность. Для этого опустите уравнильный сосуд 3 на 5 – 10 см. Если прибор герметичен, то уровень жидкости в бюретке в течение двух-трех минут не изменится.

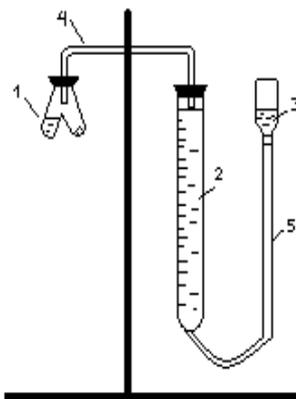


Рис. 2. Схема установки для определения эквивалента вещества:
1 – реакционный сосуд; 2 – бюретка; 3 – уравнильный сосуд;
4, 5 – соединительные трубки

Приведите давление в бюретке к атмосферному, при этом жидкость в бюретке 2 и уравнильном сосуде 3 должна быть на одном уровне.

Отметьте исходное значение уровня жидкости в бюретке 2 – V_1 . Затем, не нарушая герметичности, перелейте раствор кислоты в то колено сосуда, где находится мрамор. Образующийся в результате реакции диоксид углерода вытесняет жидкость из бюретки в уравнильную трубку. Периодически опускайте уравнильную трубку, чтобы уровни жидкости в ней и бюретке не сильно отличались.

Когда реакция закончится, дайте пробирке охладиться до комнатной температуры, после чего приведите давление к атмосферному, совместив уровни жидкости в бюретке 2 и уравнильном сосуде 3.

Объем выделившегося CO_2 определите по положению нижнего края мениска в бюретке 2 – (V_2): $V = V_2 - V_1$.

Отметьте показания барометра (p) и термометра (t). Значения давления насыщенного водяного пара (h) при температуре опыта возьмите из таблицы 2.

Таблица 2

Значения давления насыщенного водяного пара при разных температурах

| t^0, C | $p, \text{Па}$ |
|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 15 | 1704,9 | 19 | 2197,0 | 23 | 2809,0 | 27 | 3565,0 |
| 16 | 1817,0 | 20 | 2337,8 | 24 | 2984,0 | 28 | 3780,0 |
| 17 | 1937,0 | 21 | 2486,0 | 25 | 3164,2 | 29 | 4000,0 |
| 18 | 2064,0 | 22 | 2644,0 | 26 | 3361,0 | 30 | 4245,2 |

Давление углекислого газа $p(\text{CO}_2)$ определяется вычитанием из атмосферного давления (показания снимаются с барометра в лаборатории) давления водяного пара при температуре опыта.

Результаты опыта внесите в таблицу 3.

Таблица 3

Данные для расчета молярной массы эквивалента

| Масса образца $m, \text{г}$ | Объем CO_2 в условиях опыта $V=(V_2-V_1)$, мл | Атмосферное давление $p, \text{Па}$ | Давление насыщенного водяного пара $h, \text{Па}$ | Давление CO_2 ($p-h$), Па |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| | | | | |

Рассчитайте молярную массу эквивалента CO_2 двумя способами: по уравнению Менделеева-Клапейрона и через молярный объем газа.

В соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона $p \cdot V = \nu RT$, рассчитайте количество CO_2 (моль):

$$\nu = \frac{(p - h) \cdot V}{R \cdot T} \quad (2.2)$$

Если давление измерено в паскалях, объем – в метрах кубических, то универсальная газовая постоянная $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Масса CO_2 равна

$$m(\text{CO}_2) = \nu \cdot M(\text{CO}_2) \quad (2.3)$$

Используя закон эквивалентов (3.1), вычислите молярную массу эквивалента CaCO_3 :

$$\frac{m(\text{CO}_2)}{m(\text{CaCO}_3)} = \frac{M_{\text{э}}(\text{CO}_2)}{M_{\text{э}}(\text{CaCO}_3)}$$

2. Приведите объем выделившегося углекислого газа $V(\text{CO}_2)$ к нормальным условиям (V^0), воспользовавшись законом Гей-Люссака и Бойля-Мариотта:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p^0 \cdot V^0}{T^0}$$

По закону эквивалентов вычислите молярную массу эквивалента CaCO_3 :

$$\frac{V^0(\text{CO}_2)}{V^0_{\text{э}}(\text{CO}_2)} = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M_{\text{э}}(\text{CaCO}_3)}, \text{ где } V^0_{\text{э}}(\text{CO}_2) = 11,2 \text{ (л/моль)}$$

Вычислите относительную ошибку опыта $\Delta M_{\text{э}}(\text{CaCO}_3)$, %:

$$\Delta M_{\text{э.отн.}}(\text{CaCO}_3) = \left| \frac{M_{\text{э}}(\text{CaCO}_3)_{\text{теор.}} - M_{\text{э}}(\text{CaCO}_3)_{\text{эсп.}}}{M_{\text{э}}(\text{CaCO}_3)_{\text{теор.}}} \right| \cdot 100 \%$$

2.5. Выводы

1. Запишите основные законы и положения атомно-молекулярной теории, использованные при расчетах эквивалента вещества.

2. Установите, соответствуют ли результаты эксперимента теоретически рассчитанной величине молярной массы эквивалента карбоната кальция?

Задания для самостоятельной работы

1. Вычислите молярные массы эквивалентов следующих веществ: CaO, KOH, Mg(OH)₂, Ca(HCO₃)₂, H₃PO₄, Na₂CO₃, SO₂, NH₃. Для газообразных веществ (SO₂ и NH₃) найдите молярные объемы эквивалентов.

2. Вычислите количество вещества и число молярных масс эквивалентов, содержащихся в 14,8 г гидроксида кальция, 106 г карбоната натрия, 1,46 г гидрокарбоната магния.

3. Вычислите молярную массу эквивалента H₃PO₄ в реакциях обмена, в результате которых образуются кислые и нормальные соли.

4. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла и его атомную массу, если 1,215 кг его вытесняют из серной кислоты 1,12·10⁻³ м³ водорода (н.у.). Валентность металла равна двум.

5. Природные воды, содержащие в растворенном состоянии достаточное количество CO₂, растворяют известняки, превращая карбонат кальция в гидрокарбонат:



В реакцию вступает 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей.

Рассчитайте:

- 1) массу образовавшегося Ca(HCO₃)₂;
- 2) объем CO₂, необходимый для растворения CaCO₃;
- 3) молярные массы эквивалентов веществ, участвующих в реакции.

Работа 3. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Цель работы

- Усвоить классификацию неорганических соединений.
- Познакомиться с химическими свойствами оксидов, гидроксидов и солей.
- Установить характер взаимодействия и генетическую связь между важнейшими классами неорганических веществ.

3.2. Теоретические сведения

Важнейшими классами сложных неорганических веществ являются оксиды, гидроксиды, кислоты и соли.

Оксиды – это соединения двух элементов, один из которых кислород. Общая формула оксидов $\text{Э}_x\text{O}_y$, где x – число атомов элемента, y – число атомов кислорода.

Оксиды бывают несолеобразующие (SiO , CO , N_2O , NO) и солеобразующие. Последние делятся на основные, кислотные, амфотерные.

Основными называются оксиды, которым соответствуют основные гидроксиды (основания). Например, Na_2O , CaO , MnO являются основными оксидами, так как им соответствуют основания NaOH , Ca(OH)_2 , Mn(OH)_2 . Основные оксиды образуют металлы со степенью окисления +1, +2 (кроме Be , Zn , Sn).

Кислотными называются оксиды, которым соответствуют кислоты. Например, CO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_7 – кислотные оксиды, так как им соответствуют кислоты H_2CO_3 , H_3PO_4 , HMnO_4 . Такие оксиды образуют все неметаллы и металлы, имеющие степень окисления +5, +6, +7. Например, оксиды CO_2 и P_2O_5 образованы неметаллами – углеродом и фосфором, а оксид Mn_2O_7 – металлом марганцем, проявляющим степень окисления +7.

Амфотерными называются оксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства, то есть обладают двойственным характером. К ним относятся оксиды металлов со степенью окисления +3, +4 – Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 и др., а также BeO , ZnO , SnO .

Основания – сложные вещества, молекулы которых состоят из атома металла и одной или нескольких гидроксильных групп $-\text{OH}$. Общая формула оснований Me(OH)_n , где n – число гидроксильных групп, равное степени окисления металла.

Например: NaOH , Ca(OH)_2 , Ni(OH)_2 . Если в состав молекулы основания входит одна группа $-\text{OH}$, то оно называется однокислотным, если две группы – двухкислотным и т.д. Если от молекулы основания мысленно отнять одну или несколько гидроксильных групп, то оставшаяся часть молекулы называется остатком основания.

Валентность основного остатка определяется числом гидроксильных групп, замещенных в молекуле основания на кислотный остаток.

Кислоты – сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка (табл. 4). Валентность кислотного остатка определяется числом замещенных атомов водорода в молекуле кислоты на основной остаток.

Таблица 4

Названия некоторых кислот и их средних остатков

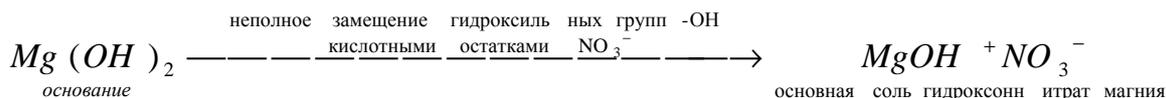
| Формула кислоты | Название кислоты | Кислотные остатки | | Номенклатура средних остатков |
|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | кислые | средние | |
| HCl | Соляная | – | Cl^- | Хлорид |
| HNO_3 | Азотная | – | NO_3^- | Нитрат |
| HNO_2 | Азотистая | – | NO_2^- | Нитрит |

Na_2SO_3 и NaHSO_3 . Трехосновная кислота с любым металлом дает одну среднюю и две кислые соли. Например, H_3PO_4 образует с NaOH три соли - Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

Название кислой соли имеет приставку гидро-, указывающую на наличие незамещенных атомов водорода; если таких атомов два или больше, то их число обозначается греческими числительными (ди-, три- и т.д.).

Например, Na_2HPO_4 называется гидрофосфатом натрия, а NaH_2PO_4 – дигидрофосфатом натрия.

При неполном замещении гидроксильных групп в молекулах многокислотных оснований кислотными остатками образуются основные соли:



Двухкислотное основание дает одну среднюю и одну основную соль с данным кислотным остатком. Например, основание $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образует с кислотой HCl соли MgCl_2 и MgOHCl . Трехкислотное основание дает одну среднюю и две основные соли. Например, $\text{Al}(\text{OH})_3$ образует с HCl соли AlCl_3 , AlOHCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Однокислотные основания основных солей не образуют.

Название основной соли имеет приставку гидроксо-, указывающую на наличие незамещенных гидроксильных групп. Например, AlOHCl_2 называется гидроксохлоридом алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлоридом алюминия.

3.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

- металлы, неметаллы, их положение в периодической системе;
- валентность элементов, элементы с постоянной и переменной валентностью;
- составление формул химических соединений, правило валентности;
- оксиды солеобразующие и несолеобразующие; основные, кислотные, амфотерные, их получение и свойства;
- основания, кислоты, амфотерные гидроксиды, номенклатура, способы получения, свойства;
- соли средние, кислые, основные, способы получения, свойства;
- взаимосвязь различных классов неорганических соединений.

Типовые задачи

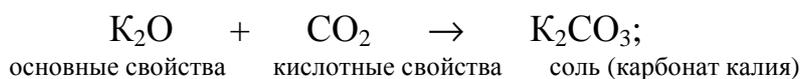
Задача 1. Составьте формулы оксидов калия, серы (IV), хрома (VI). Определите характер оксида. Запишите соответствующие им гидроксиды. Подтвердите химическими реакциями химические свойства соответствующих оксидов.

Решение. 1. Формула оксида калия: K_2O , т.к. валентность калия равна 1. Это солеобразующий, основной оксид, растворяется в воде с образованием гидроксида калия – основания по реакции

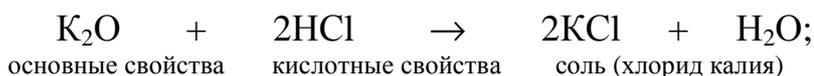


Основные оксиды взаимодействуют:

с кислотными оксидами с образованием соли



с кислотами с образованием соли и воды



с амфотерными оксидами с образованием соли



2. Формула оксида серы (IV): SO_2 , т.к. валентность серы равна (IV).

Это солеобразующий, кислотный оксид, растворяется в воде с образованием гидроксида – кислоты (сернистой) по реакции



Кислотные оксиды взаимодействуют:

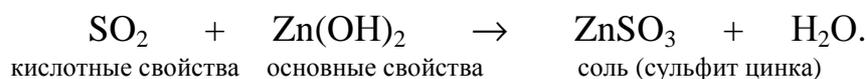
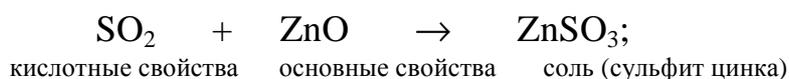
с основными оксидами с образованием соли



с основаниями с образованием соли и воды



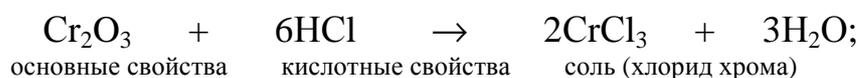
с амфотерными оксидами и гидроксидами



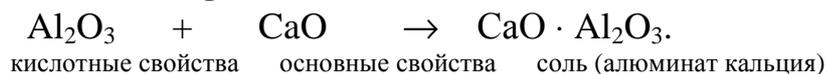
3. Формула оксида хрома (VI): Cr_2O_3 – амфотерный оксид. Солеобразующий, не растворимый в воде. Ему соответствует гидроксид, проявляющий как основные свойства Cr(OH)_3 – это основание, так и кислотные свойства H_3CrO_3 – это ортохромистая кислота.

Амфотерные оксиды взаимодействуют:

с кислотами с образованием соли и воды

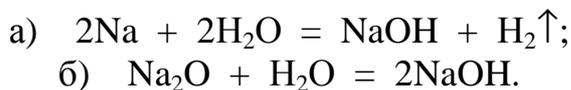


с основными оксидами с образованием соли

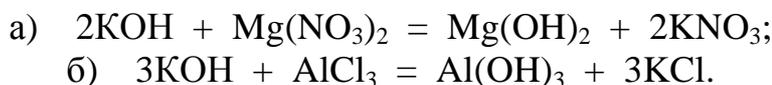


Задача 2. Составьте химические реакции получения гидроксидов натрия, магния, алюминия и подтвердите их характер соответствующими реакциями.

Решение. NaOH – растворимое в воде основание (щелочь), получают растворением металла или его оксида в воде:

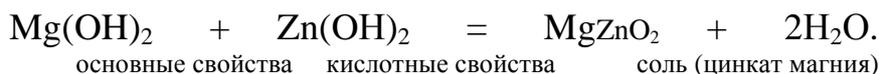
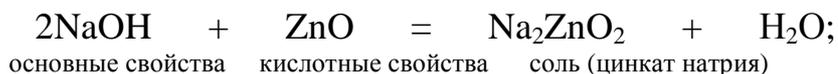
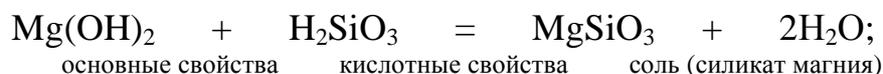
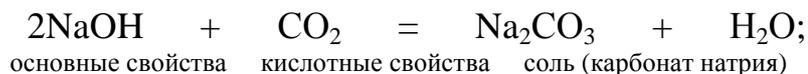


Mg(OH)₂, Al(OH)₃ – не растворимы в воде. Их получают при взаимодействии растворимого основания с солью, в результате образуются нерастворимое основание и соль:

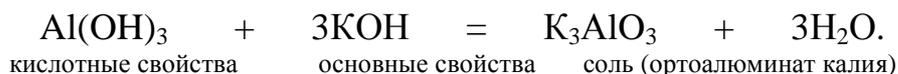
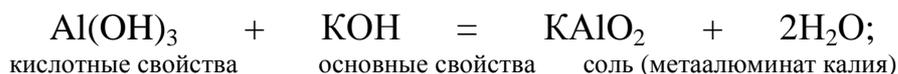


NaOH – основной гидроксид; Mg(OH)₂ – основной гидроксид; Al(OH)₃ – амфотерный гидроксид.

Основные гидроксиды могут взаимодействовать с кислотными оксидами, кислотами, амфотерными оксидами и амфотерными гидроксидами:



Амфотерные гидроксиды взаимодействуют с оксидами (кислотными и основными), с кислотами, со щелочами:



Задача 3. Получите все возможные соли при взаимодействии гидроксида кальция и угольной кислоты.

Окраска универсального индикатора в различных средах

| Реакция среды | Нейтральная | Кислая | Щелочная |
|-----------------------------------|-------------|--------|----------|
| Окраска универсального индикатора | | | |

В две пробирки налейте 1 – 2 мл воды и добавьте 2 – 3 капли универсального индикатора. В одну пробирку на кончике шпателя внесите оксид кальция CaO , а в другую – оксид меди CuO . Встряхните содержимое пробирок. Отметьте наблюдаемые явления, имея в виду, что универсальный индикатор имеет в слабых кислотах желтую окраску. Напишите уравнение наблюдаемой реакции. Сделайте заключение о растворимости основных оксидов в воде.

В две пробирки внесите на кончике шпателя небольшое количество оксида меди. Прилейте в одну из пробирок 1 – 2 мл серной кислоты H_2SO_4 , а в другую – такой же объем гидроксида натрия NaOH . Содержимое пробирок слегка подогрейте.

Отметьте протекание реакции только в одной из пробирок. Напишите ее уравнение. Охарактеризуйте химические свойства основных оксидов.

Задание 2. Изучение свойств кислотных оксидов

Под руководством преподавателя получите оксид углерода (IV) – углекислый газ. Для этого в пробирку с газоотводной трубкой поместите 2 - 3 кусочка мрамора (CaCO_3) и добавьте к ним небольшой объем концентрированной соляной кислоты.

Выделяющийся газ последовательно пропустите через заранее приготовленные пробирки:

- с водой, содержащей универсальный индикатор;
- с насыщенным раствором гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- с разбавленным раствором серной кислоты.

Отметьте наблюдаемые явления. Запишите уравнения реакций.

Охарактеризуйте химические свойства кислотных оксидов.

Задание 3. Получение и изучение свойств гидроксидов

В две пробирки налейте по 0,5 – 1 мл сульфата меди CuSO_4 и сульфата цинка ZnSO_4 соответственно. Добавьте в каждую из пробирок несколько капель гидроксида натрия. Наблюдайте образование голубого аморфного осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и белого осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Напишите уравнения реакций их получения. Можно ли получить гидроксиды меди и цинка взаимодействием соответствующих оксидов с водой? Почему?

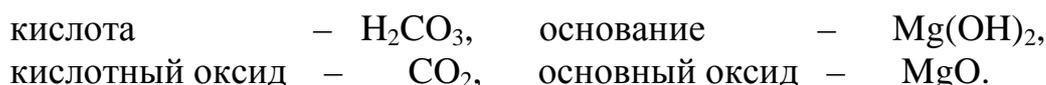
Разделите каждый из осадков на две части: к одной прибавьте 0,5 - 1 мл серной кислоты, к другой – столько же щелочи NaOH. В каких случаях произошло растворение осадков? Напишите уравнения наблюдаемых реакций.

Укажите, каким способом могут быть получены нерастворимые в воде основания. Сделайте вывод о характере гидроксидов меди и цинка.

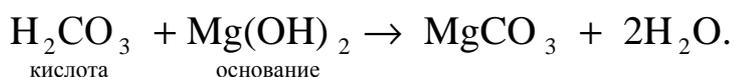
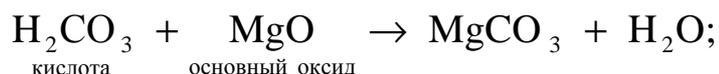
Задание 4. Составление уравнений реакций получения солей

Пример. Составьте возможные уравнения реакций получения средней соли карбоната магния $MgCO_3$, а также соответствующих ей кислой и основной соли.

Для получения указанных солей могут быть использованы следующие соединения:



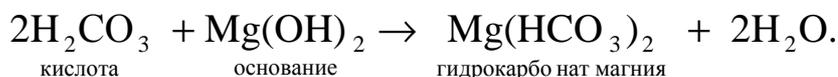
Составим возможные уравнения реакций получения соли $MgCO_3$, помня, что могут взаимодействовать только вещества различного характера:



Так как $Mg(OH)_2$ является двухкислотным основанием, то при его взаимодействии с H_2CO_3 может быть получена основная соль. Для этого основание должно быть взято в избытке:



Так как H_2CO_3 является двухосновной кислотой, при ее взаимодействии с $Mg(OH)_2$ может быть получена кислая соль. Для этого в избытке должна быть взята кислота:



Получите у преподавателя вариант задания (табл. 6).

Напишите все возможные уравнения реакций получения соли (а), которая представлена в вашем варианте, путем взаимодействия соединений различных классов. Укажите тип реакций.

Составьте уравнение реакции получения соли (б). Укажите условие, при котором образуется данная соль.

Варианты заданий

| Номер варианта | Формула соли | Номер варианта | Формула соли |
|----------------|---------------------------------|----------------|----------------------------------|
| 1 | а) $MgSO_3$, б) $Mg(HSO_3)_2$ | 6 | а) $Cu(NO_3)_2$, б) $CuOHNO_3$ |
| 2 | а) $CuCO_3$, б) $Cu(HCO_3)_2$ | 7 | а) $CaSiO_3$, б) $Ca(HSiO_3)_2$ |
| 3 | а) Na_3PO_4 , б) NaH_2PO_4 | 8 | а) K_2SO_3 , б) $KHSO_3$ |
| 4 | а) $Zn(NO_3)_2$, б) $ZnOHNO_3$ | 9 | а) Na_2CO_3 , б) $NaHCO_3$ |
| 5 | а) K_2SiO_3 , б) $KHSiO_3$ | 10 | а) K_3PO_4 , б) KH_2PO_4 |

3.5. Выводы

1. Сформулируйте и запишите принцип кислотно-основного взаимодействия.
2. Составьте и изобразите схему генетической связи различных классов неорганических соединений на конкретном примере получения средней соли задания 4.

Задания для самостоятельной работы

(во всех последующих заданиях: если стоит значок «о», то правильный ответ один, если значок «-» – то правильных ответов несколько)

1. Кремниевой кислоте соответствует формула

- о 1) H_3PO_4 о 2) H_2CO_3 о 3) HNO_3 о 4) H_2SiO_3

2. Формула высшего оксида элемента, образующего летучее водородное соединение $H_2Э$, имеет вид

- о 1) $ЭO_2$ о 2) $ЭO_4$ о 3) $ЭO$ о 4) $ЭO_3$

3. Кислотами являются гидроксиды

- 1) $C(IV)$ - 2) Ca - 3) $S(IV)$ - 4) $Fe(II)$

Напишите формулы кислот и уравнения реакций, подтверждающих их химические свойства.

4. Амфотерным являются гидроксиды

- 1) марганца (VII) - 2) кальция - 3) бериллия - 4) алюминия

Напишите формулы гидроксидов в виде соответствующих кислот и в виде соответствующих оснований, а также уравнения реакций, подтверждающих их амфотерные свойства.

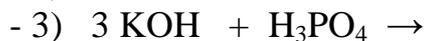
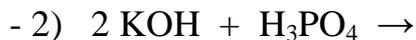
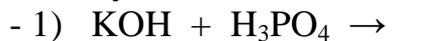
5. Какие из соединений:

- 1) H_2CO_3 и P_2O_5 - 2) H_2S и Na_2O
 - 3) MgO и CrO_3 - 4) $Cu(OH)_2$ и K_2O

могут взаимодействовать между собой? Напишите уравнения реакций, названия исходных веществ, указав к какому классу соединений они относятся и какими свойствами (основными, кислотными, амфотерными) обладают. Назовите

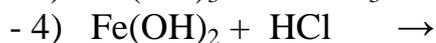
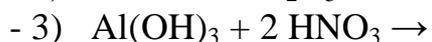
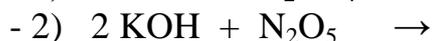
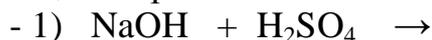
продукты реакций. Объясните, почему не могут взаимодействовать другие из указанных соединений.

6. Получению кислых солей соответствуют уравнения:



Закончите уравнения реакций, не меняя коэффициенты в левой части уравнения, и напишите названия полученных солей.

7. Основные соли образуются в реакциях, уравнения которых начинаются следующим образом:



Закончите уравнения реакций, не меняя коэффициенты в левой части уравнения, и напишите названия полученных солей.

Работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Цель работы

- Усвоить основные положения химической термодинамики.
- Ознакомиться со способами определения и расчета тепловых эффектов химических реакций.
- Научиться решать вопрос о возможности протекания и направленности химических реакций.

4.2. Теоретические сведения

Обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой описывают законы, которые изучает термодинамика. Согласно первому началу термодинамики теплота Q , подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии ΔU и на работу системы против действия внешних сил A :

$$Q = \Delta U + A. \quad (4.1)$$

Положительными считаются работа, совершаемая системой, и теплота, подводимая к системе.

Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме постоянного давления, то есть единственным видом работы является работа расширения, то

$$A = p \cdot \Delta V, \quad (4.2)$$

где p – давление;

ΔV – изменение объёма системы.

Следовательно, в изобарных процессах (при $p = \text{const}$)

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V. \quad (4.3)$$

Вводя величину $H = U + p \cdot V$ ($\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$), называемую энтальпией, получим

$$Q_p = \Delta H. \quad (4.4)$$

Таким образом, в изобарном процессе теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы ΔH .

Согласно закону Гесса изменение энтальпии химической реакции (тепловой эффект реакции при постоянном давлении) определяется лишь конечным и начальным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Согласно следствию закона Гесса изменение энтальпии реакции $\Delta_r H$ равно разности между суммой энтальпий образования $\Delta_f H$ продуктов реакции и суммой энтальпий образования $\Delta_f H$ исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов ν :

$$\Delta_r H = \sum \nu \cdot \Delta_f H_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot \Delta_f H_{\text{исходных веществ}}. \quad (4.5)$$

Энтальпия образования соединения $\Delta_f H$ определяется как изменение энтальпии реакции образования 1 моль этого соединения из соответствующих простых веществ.

Обычно определяют изменение стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H^0$ по стандартным энтальпиям образования веществ при 298 К, приведенным в справочниках и обозначаемым как $\Delta_f H^0_{298}$ или просто $\Delta_f H^0$.

Химическое уравнение, в котором указано изменение энтальпии реакции $\Delta_r H$ (тепловой эффект) и агрегатные состояния веществ, называется термохимическим уравнением. Коэффициенты в термохимических уравнениях могут быть как целыми, так и дробными.

Изменение энтальпии в ходе химической реакции не служит критерием ее самопроизвольного (без затраты работы) протекания. Самопроизвольно могут протекать как экзотермические ($\Delta_r H < 0$), так и эндотермические ($\Delta_r H > 0$) процессы. В изолированных системах критерием, определяющим направление процесса, служит изменение энтропии $\Delta_r S$. Энтропию системы S можно рассматривать как меру неупорядоченности ее состояния.

Согласно второму началу термодинамики в изолированных системах самопроизвольно протекают такие процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии ($\Delta_r S > 0$).

Для химической реакции в стандартных условиях

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu \cdot S^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot S^0_{\text{исходных веществ}}, \quad (4.6)$$

где S^0 – стандартные энтропии веществ.

Движущей силой химических процессов, протекающих в неизолированных системах при постоянных давлении и температуре, является стремление к минимуму энергии (энтальпийный фактор) и максимуму энтропии (энтропийный фактор).

Оба этих фактора учитывает энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал G).

При стандартных условиях для неизолированных систем

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0, \quad (4.7)$$

где $T = 298 \text{ K}$.

Условие принципиальной возможности протекания процесса при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ в неизолированных системах:

$$\Delta_r G < 0. \quad (4.8)$$

Если $\Delta_r G < 0$, протекание реакции принципиально возможно. Процесс принципиально невозможен в данных условиях, если $\Delta_r G > 0$. В системе наступает термодинамическое равновесие, если $\Delta_r G = 0$.

Чем более отрицательно значение $\Delta_r G$, тем дальше система находится от состояния равновесия, тем более она реакционноспособна.

4.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

- сущность понятий: термодинамические системы (изолированные и неизолированные, открытые и закрытые, гомогенные и гетерогенные); термодинамические параметры системы, термодинамические функции состояния – внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G ;
- первое начало термодинамики, тепловые эффекты химических реакций, закон Гесса и его следствия, расчет $\Delta_r H$ при стандартных условиях, термохимические уравнения;
- второе начало термодинамики, энтропия и свободная энергия Гиббса как критерии направленности и равновесия процессов.

Типовая задача

Если в реакцию вступит 5,6 л аммиака, измеренных при нормальных условиях:



- о 1) поглотится 177 кДж о 2) выделится 177 кДж
о 3) поглотится 44,25 кДж о 4) выделится 44,25 кДж

Ответ подтвердите расчётом.

| | | | |
|-----------------------------|-----------------|------|--------------------|
| Вещество | NH ₃ | HCl | NH ₄ Cl |
| $\Delta_f H^0$, кДж / моль | - 46 | - 92 | -315 |

Решение. Вычислим тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях по формуле:

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{исходных веществ}} ;$$

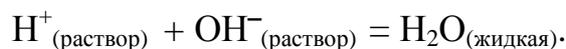
$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= [1 \text{ моль } \Delta_f H^0 (\text{NH}_4\text{Cl})] - [1 \text{ моль } \Delta_f H^0 (\text{NH}_3) + 1 \text{ моль } \Delta_f H^0 (\text{HCl})] = \\ &= [1 \text{ моль}(-315) \text{ кДж/моль}] - [1 \text{ моль}(- 46) \text{ кДж/моль} + 1 \text{ моль}(- 92) \text{ кДж/моль}] = - \\ &= 315 \text{ кДж} + 46 \text{ кДж} + 92 \text{ кДж} = - 177 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Согласно уравнению реакции, в процессе участвует 1 моль аммиака, который при нормальных условиях занимает объём 22,4 л. Если в реакцию вступит 5,6 л аммиака, что в четыре раза меньше ($22,4 : 5,6 = 4$), то и теплоты выделится ($\Delta_r H < 0$) в четыре раза меньше: $177 : 4 = 44,25$. Правильный ответ: 4.

4.4. Рабочее задание

Задание 1. Расчет изменения стандартной энтальпии реакции нейтрализации и оценка возможности самопроизвольного протекания процесса

Согласно теории электролитической диссоциации нейтрализация сильной кислоты сильным основанием в разбавленном растворе отвечает следующему уравнению:



Используя данные таблицы 7, рассчитайте стандартную энтальпию реакции нейтрализации $\Delta_r H^0$ и сравните полученное значение с экспериментальной теплотой нейтрализации.

Рассчитайте изменение энтропии в ходе реакции нейтрализации при стандартных условиях $\Delta_r S^0$, а затем вычислите изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0$ в стандартных изобарно-изотермических условиях и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания данной реакции в неизолированных системах.

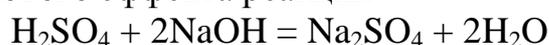
Таблица 7

Значения термодинамических функций

| Термодинамическая функция | $\text{H}^+_{(\text{раствор})}$ | $\text{OH}^-_{(\text{раствор})}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{жидкая})}$ |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| $\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль | 0 | -230,0 | -286,0 |
| S^0_{298} , Дж/(моль·К) | 0 | -10,5 | 70,0 |

Задание 2. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Для измерения теплового эффекта реакции



используют калориметрическую установку, изображенную на рисунке 3, состоящую из двух сосудов. В наружном сосуде находится калориметрический стакан, закрытый крышкой, с термометром и мешалкой. Выделяемая в ходе реакции теплота передается реакционной смеси и самому калориметрическому стакану, в котором она находится, вызывая повышение температуры.

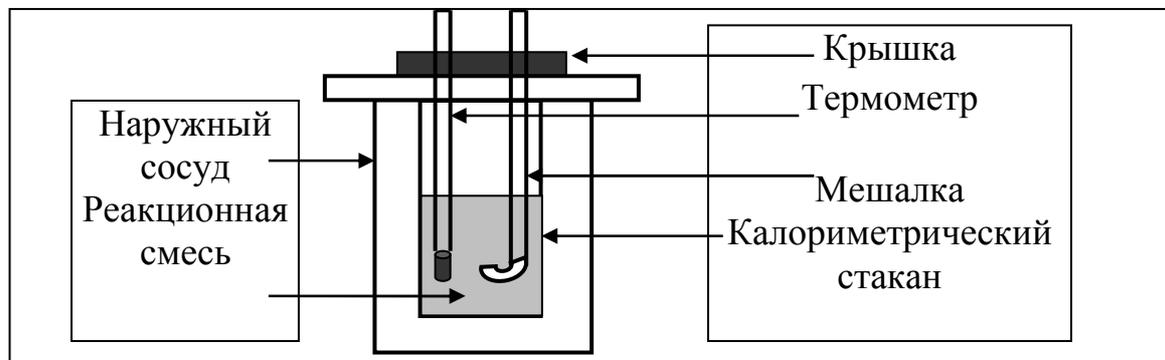


Рис.3. Схема калориметрической установки

Приступая к работе, получите у преподавателя вариант задания в соответствии с таблицей 8.

Взвесьте сухой внутренний калориметрический стакан на технических весах, запишите его массу – $m_{\text{стакана}}$.

Отмерьте цилиндром заданный объем раствора щелочи NaOH с молярной концентрацией 1 моль/л, вылейте его в калориметрический стакан и, перемешивая, отметьте температуру раствора – $T_{\text{начальная}}$.

Таблица 8

Варианты задания

| Вариант задания | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|
| Объем NaOH, мл | 80 | 100 | 120 | 140 | 150 |
| Объем H ₂ SO ₄ , мл | 80 | 100 | 120 | 140 | 150 |

Затем добавьте такой же объем серной кислоты H₂SO₄ с молярной концентрацией 0,5 моль/л, закройте стакан крышкой, энергично перемешайте мешалкой и запишите максимальную (конечную) температуру опыта – $T_{\text{конечная}}$.

По полученным данным рассчитайте:

1) разницу температур ΔT (К): $\Delta T = T_{\text{конечная}} - T_{\text{начальная}}$;

2) суммарную массу раствора $m_{\text{раствора}}$ (г), находящегося в калориметрическом стакане, приняв его плотность ρ равной 1 г/мл:

$$m_{\text{раствора}} = (V_{\text{щёлочи}} + V_{\text{кислоты}}) \cdot \rho_{\text{раствора}};$$

3) теплоемкость системы c_m (Дж/К) как сумму теплоемкостей раствора и стакана (теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для повышения температуры вещества на 1 К):

$$c_m = c_{\text{раствора}} \cdot m_{\text{раствора}} + c_{\text{стакана}} \cdot m_{\text{стакана}}; \quad (4.9)$$

Где $c_{\text{раствора}}$ – удельная теплоемкость раствора, $c_{\text{раствора}} = 4,184 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$;
 $c_{\text{стекла}}$ – удельная теплоемкость стекла, $c_{\text{стекла}} = 0,753 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$;
 $m_{\text{раствора}}$ – суммарная масса раствора, г;
 $m_{\text{стакана}}$ – масса стакана, г;
 4) количество теплоты q (Дж), выделившейся в калориметре:

$$q = c_m \cdot \Delta T; \quad (4.10)$$

5) число моль полученной воды $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (моль), равное числу моль нейтрализованной щелочи:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}},$$

где $c_{\text{щелочи}}$ – молярная концентрация раствора щелочи NaOH, моль/л;
 $V_{\text{щелочи}}$ – объем раствора щелочи NaOH, взятый для опыта, л;
 б) тепловой эффект реакции нейтрализации (изменение энтальпии реакции) $\Delta_r H$ (кДж/моль):

$$\Delta_r H = - \frac{q}{V_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (4.11)$$

С учетом принятой в термодинамике системы знаков: знак "минус" ставят, если теплота выделяется системой, что и происходит в данном случае.

Сравните теоретическое значение теплоты нейтрализации $\Delta_r H^0$, полученное термодинамическим расчетом с использованием стандартных энтальпий образования веществ $\Delta_f H^0_{298}$ (задание 1) и значение теплоты нейтрализации, полученное экспериментально в задании 2.

4.5. Выводы

1. Опишите способы определения и расчета тепловых эффектов химических реакций.

2. Укажите, какие термодинамические функции служат критерием самопроизвольного протекания процессов в изолированных и неизолированных системах?

Задания для самостоятельной работы

1. При разложении 200 г карбоната кальция

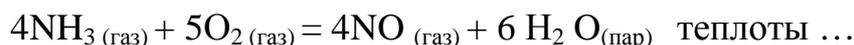


- 1) о затрачивается 177 кДж 2) о выделяется 177 кДж
 3) о затрачивается 354 кДж 4) о выделяется 354 кДж

Ответ подтвердите расчётом и укажите, от каких факторов зависит величина теплового эффекта.

| | | | |
|------------------------|-------------------|-------|-------------------|
| Вещество: | CaCO ₃ | CaO | CO ₂ ; |
| $\Delta_f H^0$, кДж / | – 1206 | – 635 | – 394. |
| моль: | | | |

2. При образовании 1 моль воды в соответствии с химической реакцией

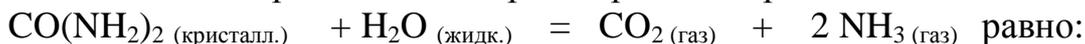


- 1) о затрачивается 1644 кДж 2) о выделяется 1644 кДж
 3) о затрачивается 274 кДж 4) о выделяется 274 кДж

Ответ подтвердите расчётом.

| | | | | |
|------------------------|---------------|--------------|-------------|------------------------|
| Вещество: | NH_3 | O_2 | NO | H_2O ; |
| $\Delta_f H^0$, кДж / | - 46 | 0 | - 94 | - 242. |
| МОЛЬ: | | | | |

3. Изменение энергии Гиббса при гидролизе карбамида



- 1) о - 168 кДж 2) о 168 кДж 3) о - 295 кДж 4) о 295 кДж

Ответ подтвердите расчётом и укажите, в каком направлении (прямом или обратном) возможно его самопроизвольное протекание в стандартных изобарно-изотермических условиях.

| | | | | |
|------------------------|----------------------------|----------------------|---------------|-----------------|
| Вещество: | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | H_2O | CO_2 | NH_3 ; |
| $\Delta_f H^0$, кДж / | - 33 | - 285 | - 394 | -46; |
| МОЛЬ: | | | | |
| S^0 , Дж / | 105 | 70 | 214 | 193. |
| (моль · К): | | | | |

Работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Цель работы

- Решить вопрос о возможности протекания и направленности химической реакции при стандартных условиях.
- Изучить факторы, влияющие на скорость химической реакции.
- Рассмотреть влияние внешних условий на смещение химического равновесия.

5.2. Теоретические сведения

В качестве критерия возможности протекания процесса в неизолированной термодинамической системе, характеризующейся постоянным давлением и температурой, выступает изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса): $\Delta_r G$.

В соответствии со вторым законом термодинамики для самопроизвольно протекающих процессов $\Delta_r G$ уменьшается, т.о. условием самопроизвольного течения процесса является неравенство $\Delta_r G < 0$. Для определения направления процесса в системе достаточно рассчитать эту величину:

$$\Delta_r G = \Sigma(v \cdot \Delta_f G.)_{\text{продуктов реакции}} - \Sigma(v \cdot \Delta_f G.)_{\text{исходных веществ}}, \quad (5.1)$$

где $\Delta_f G$ – потенциал образования соединения,
 v – стехиометрический коэффициент в реакции.

$\Delta_r G$ можно рассчитывать не только через потенциалы образования, но и через энтальпии образования ($\Delta_f H$) и энтропии (S) соответствующих веществ. Расчет ведут по формуле

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S, \quad (5.2)$$

$$\text{где } \Delta_r S = \Sigma(v \cdot S)_{\text{продуктов реакции}} - \Sigma(v \cdot S)_{\text{исходных веществ}}; \quad (5.3)$$

$$\Delta_r H = \Sigma(v \cdot \Delta_f H)_{\text{продуктов реакции}} - \Sigma(v \cdot \Delta_f H)_{\text{исходных веществ}}; \quad (5.4)$$

T – температура, К.

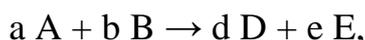
Потенциал образования, энтальпия образования, энтропия для стандартных условий обозначаются соответственно $\Delta_f G^0_{298}$, $\Delta_f H^0_{298}$, S^0_{298} (или кратко: $\Delta_f G^0$, $\Delta_f H^0$, S^0) и даются в справочных таблицах.

Если окажется, что в данных условия $\Delta_r G < 0$, то возможно протекание процесса в прямом направлении, если же $\Delta_r G > 0$, то в данных условиях возможен лишь обратный процесс, при $\Delta_r G$, равном нулю система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Изменение энергии Гиббса отвечает на вопрос о принципиальной возможности или невозможности протекания процесса в данных условиях, но ничего не сообщает о скорости, с которой идет реакция. Скорость реакции изучает химическая кинетика.

Основные факторы, влияющие на скорость химических реакций: природа и концентрация реагирующих веществ, температура, присутствие катализатора.

Химическую реакцию, протекающую в гомогенной системе, можно представить в общем виде:



где A и B – исходные вещества, D и E – продукты реакции, a , b , d , e – стехиометрические коэффициенты.

В соответствии с законом действующих масс при постоянной температуре *скорость химических реакций пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Если данную реакцию считать элементарной, т. е. протекающей в одну стадию, то математически закон действующих масс выражается через кинетическое уравнение реакции следующего вида:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b,$$

где k – константа скорости реакции, зависит от природы реагирующих веществ и температуры;

c_A^a и c_B^b – концентрации реагирующих веществ, взятые в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Если процесс протекает в гетерогенной системе, то в кинетическое уравнение входят концентрации веществ, находящихся только в жидкой или газовой фазах.

С повышением температуры возрастает число активных (реакционноспособных) частиц и скорость реакции увеличивается. По *правилу Вант-Гоффа при изменении температуры на каждые 10° скорость химической реакции изменяется в 2 – 4 раза*

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (5.5)$$

где v_{T_1} и v_{T_2} – скорость реакции при температурах T_1 и T_2 ;

γ – температурный коэффициент скорости реакции.

Химические реакции могут быть обратимыми и необратимыми. Обратимые реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлениях. При равенстве скоростей прямой и обратной реакций наступает состояние химического равновесия.

При изменении внешних условий (концентрации, температуры, давления) изменяются скорости реакций и происходит смещение равновесия. Согласно принципу Ле Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, воздействовать извне, то в системе происходят процессы, противодействующие данному изменению, то есть ослабляющие его воздействие.*

Повышение концентрации исходных веществ увеличивает скорость прямой реакции и равновесие смещается вправо, то есть увеличивается концентрация продуктов реакции при наступлении нового состояния равновесия.

При нагревании системы равновесие смещается в сторону процесса, идущего с поглощением теплоты (эндотермического процесса), при охлаждении – в сторону экзотермического процесса (процесса, идущего с выделением теплоты).

Увеличение внешнего давления смещает равновесие в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ; уменьшение – в сторону большего числа молей газообразных веществ.

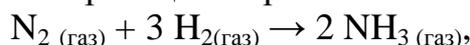
5.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

- суть понятий: термодинамическая система, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и изобарно-изотермический потенциал;
- критерий самопроизвольного протекания химического процесса в изобарно-изотермических условиях;
- скорость химических реакций и факторы, влияющие на нее;
- необратимые и обратимые химические реакции; химическое равновесие;
- константы скорости и равновесия, их физический смысл;
- условия, определяющие смещение химического равновесия, принцип Ле Шателье.

Типовая задача

Как изменится скорость реакции образования аммиака



если первоначальную концентрацию водорода увеличить в три раза?

Решение. Запишем кинетическое уравнение реакции:

$$v = k c (\text{N}_2) \cdot (c (\text{H}_2))^3.$$

При увеличении концентрации водорода в три раза кинетическое уравнение примет вид $v' = k c (\text{N}_2) \cdot (3c (\text{H}_2))^3$.

Отношение v' к v показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции:

$$\frac{v'}{v} = \frac{k \times c_{\text{N}_2} \times (3c_{\text{H}_2})^3}{k \times c_{\text{N}_2} \times (c_{\text{H}_2})^3} = 3^3 = 27.$$

5.4. Рабочее задание

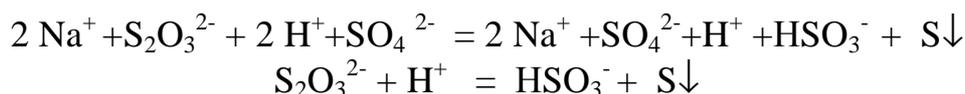
Задание 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Докажите возможность протекания процесса



при стандартной температуре, то есть температуре, близкой к комнатной.

Согласно теории электролитической диссоциации вышенаписанное уравнение может быть представлено в полном и кратком молекулярно-ионном виде соответственно следующим образом:



Рассчитайте $\Delta_r G$, воспользовавшись формулой (5.2), и сделайте вывод о возможности протекания процесса. Термодинамические характеристики, необходимые для расчета, приведены в таблице 9.

Таблица 9

Значения термодинамических параметров

| Вещество | $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж/(моль К) |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | -389 | 94 |
| HSO_3^- | -628 | 132 |
| H^+ | 0 | 0 |
| S | 0 | 32 |

Убедившись в принципиальной возможности протекания процесса взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой, изучите влияние концентрации тиосульфата ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) на скорость химической реакции.

Признаком протекания реакции является помутнение раствора вследствие выделения серы.

В штативе закреплены три бюретки, в которых налиты: в одну раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в другую раствор H_2SO_4 , в третью дистиллированная вода. Приведите бюретки в рабочее состояние, установив уровень жидкости в них на определённом целом делении.

Опыты проводятся в соответствии с таблицей 10.

Таблица 10

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

| Номер пробирки | Объем раствора, мл | | | Время помутнения τ , с | Относительная скорость реакции $v = 1: \tau$, с^{-1} |
|----------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------|
| | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | H_2O | H_2SO_4 | | |
| 1 | 1 | 2 | 1 | | |
| 2 | 2 | 1 | 1 | | |
| 3 | 3 | – | 1 | | |

В три пробирки из бюретки налейте соответственно 1, 2, 3 мл раствора тиосульфата натрия, затем в первую пробирку добавьте 2 мл дистиллированной воды, во вторую – 1 мл, в третью воды не добавляйте. Таким образом, имеем три раствора с увеличивающейся концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Заметив время, в первую пробирку прилейте 1 мл раствора серной кислоты, содержимое перемешайте и, наблюдая на темном фоне в проходящем свете, отметьте время помутнения раствора. Время (с), прошедшее от момента добавления кислоты (начало реакции) до помутнения, внесите в таблицу. Содержимое пробирки вылейте и пробирку вымойте водой. Аналогично выполните опыт со второй и третьей пробирками.

Рассчитайте относительную скорость реакции ($v = 1: \tau$, с^{-1}) и представьте результаты эксперимента в виде графика, представленного на рисунке 4, отложив по абсциссе объем раствора тиосульфата (концентрация), по ординате – относительную скорость реакции.

Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

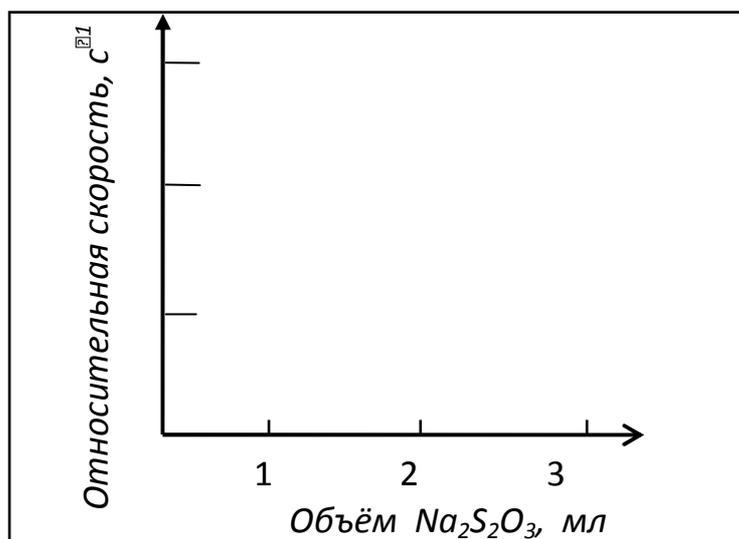


Рис. 4. График зависимости относительной скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Задание 2. Влияние температуры на скорость химической реакции

Зависимость скорости реакции от температуры изучите также на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой. Объемы растворов возьмите такие же, как в первой пробирке предыдущего опыта.

В стакан с водой комнатной температуры (T_1) поместите исходные растворы в пробирках. Приготовьте водяную баню с температурой на 20°C выше (T_2) и выдержите в ней исходные растворы 5–7 минут. Проведите реакции и рассчитайте относительную скорость. Результаты внесите в таблицу 11.

Таблица 11

Зависимость скорости реакции от температуры

| Температура опыта, $^\circ\text{C}$ | Время помутнения, с | Относительная скорость реакции, $\nu = 1:\tau, \text{c}^{-1}$ | Температурный коэффициент скорости реакции, γ | |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------|
| | | | теоретический | экспериментальный |
| $T_1 =$ | $\tau_1 =$ | $\nu_{T_1} =$ | 1,8 | |
| $T_2 =$ | $\tau_2 =$ | $\nu_{T_2} =$ | | |

По правилу Вант-Гоффа рассчитайте экспериментальное значение температурного коэффициента и, сравнив его с теоретическим значением, оцените точность эксперимента.

Задание 3. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия

Реакция между хлоридом железа (III) и роданидом калия идет с образованием окрашенного в интенсивно красный цвет роданида железа (III) и является обратимой:



В рабочей тетради начертите таблицу 12.

Таблица 12

Смещение химического равновесия

| Добавленное вещество | Изменение интенсивности окраски (усиление или ослабление) | Направление смещения равновесия |
|------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| FeCl_3 | | |
| KCNS | | |
| NH_4Cl | | |

В пробирку, на три четверти заполненную дистиллированной водой, внесите по 3 – 4 капли растворов хлорида железа и роданида калия. Содержимое перемешайте и разделите на четыре пробирки. Добавьте в первую пробирку 2 – 3 капли раствора FeCl_3 , во вторую – столько же раствора KCNS , в третью – на кончике шпателя NH_4Cl , четвертая пробирка остается для сравнения. Данные наблюдений внесите в таблицу 12.

Каким изменением состояния отвечает равновесная система на увеличение концентрации: а) исходных веществ, б) продуктов реакции? Соответствует ли это принципу Ле Шателье?

Скорость какого процесса: прямого или обратного – увеличивается при увеличении концентрации: а) исходных веществ; б) продуктов реакции?

Является ли это противодействием на внешнее воздействие?

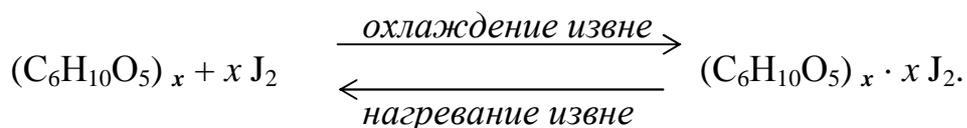
Ответы на данные вопросы запишите в рабочую тетрадь.

Задание 4. Влияние температуры на смещение химического равновесия

Все химические реакции сопровождаются образованием новых веществ, т. е. изменением природы участников реакции, а потому либо выделением теплоты ($\Delta_r H < 0$ – реакция экзотермическая), либо поглощением теплоты ($\Delta_r H > 0$ – реакция эндотермическая). Если прямая реакция идет с выделением теплоты, то обратная – с поглощением.

В пробирку налейте 2–3 мл раствора крахмала и добавьте несколько капель раствора йода. Наблюдайте образование соединения синего цвета. При на-

гревании пробирки окраска раствора исчезает, а при охлаждении – появляется. Таким образом, наблюдается смещение равновесия



Используя принцип Ле Шателье, определите, с выделением или поглощением теплоты идет прямая реакция.

Укажите, в сторону какого процесса (экзотермического или эндотермического) смещается химическое равновесие: а) при повышении температуры, б) при понижении температуры.

Задание 5. Влияние давление на химическое равновесие

Рассчитайте теоретически, как изменится состояние равновесия в гомогенной системе



если общее давление над системой увеличить в три раза?

Расчёт проведите, воспользовавшись кинетическими уравнениями прямой и обратной реакций.

5.5. Выводы

1. Укажите, какая термодинамическая функция является критерием самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса и как она изменяется при этом?

2. Опишите, как изученные экспериментально факторы влияют на скорость гомогенной реакции.

3. Объясните смещение химического равновесия при изменении концентрации веществ, температуры, давления на основе принципа Ле Шателье.

Задания для самостоятельной работы

1. Если в реакцию вступит 2,24 л аммиака, измеренных при нормальных условиях: $NH_3(газ) + HCl(газ) = NH_4Cl(кристалл.)$, то _____ теплоты

о 1) поглотится 17,7 кДж

о 2) выделится 17,7 кДж

о 3) поглотится 3,54 кДж

о 4) выделится 3,54 кДж

Ответ подтвердите расчётом.

| | | | |
|-----------------------------|--------|-------|----------|
| Вещество: | NH_3 | HCl | NH_4Cl |
| $\Delta_f H^0$, кДж /моль: | - 46 | - 92 | - 315 |

2. Изменение энергии Гиббса химического процесса



о 1) - 754,5 кДж

о 2) 754,5 кДж

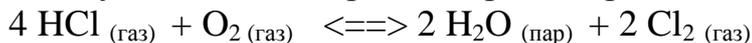
о 3) 984,5 кДж

о 4) 480 кДж

Ответ подтвердите расчётом и укажите, в каком направлении (прямом или обратном) возможно его самопроизвольное протекание в стандартных изобарно-изотермических условиях.

| | | | | |
|--------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Вещество: | CO ₂ | SO ₂ | CS ₂ | O ₂ |
| Δ _f H ⁰ , кДж /моль: | - 394 | - 296 | - 115 | 0 |
| S ⁰ , Дж/ моль·К: | 214 | 248 | 238 | 205 |

3. Для увеличения скорости обратной реакции в 16 раз



парциальные давления продуктов реакции следует увеличить в ____ раз

- о 1) 16 о 2) 8 о 3) 4 о 4) 2

Запишите кинетические уравнения прямого и обратного процесса и подтвердите ответ расчётом.

4. Если скорость реакции увеличилась в 27 раз при повышении температуры на 30 °С, то температурный коэффициент скорости равен

- о 1) 9 о 2) 3 о 3) 2 о 4) 2,7

Ответ подтвердите расчётом и сформулируйте правило Вант Гоффа.

5. Если образец цинка растворяется в серной кислоте при 25 °С за 16 минут, а при 45 °С за 4 минуты, то температурный коэффициент реакции равен

- о 1) 4 о 2) 2 о 3) 3 о 4) 2,5

Ответ подтвердите расчётом.

6. Равновесие в системе $\text{SO}_3_{(\text{газ})} + \text{C}_{(\text{кристалл.})} \leftrightarrow \text{SO}_2_{(\text{газ})} + \text{CO}_{(\text{газ})}$, $\Delta_r H > 0$ сместится в сторону продуктов реакции

- 1) при увеличении температуры
 2) при увеличении парциального давления СО
 3) при уменьшении общего давления
 4) при уменьшении концентрации SO₃

Напишите выражение для константы химического равновесия данной системы и объясните, что она характеризует.

Работа 6. РАВНОВЕСИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

6.1. Цель работы

- Овладеть методикой определения электролитической диссоциации, сильных и слабых электролитов, степени и константы диссоциации.
- Познакомиться с электролитической диссоциацией кислот, оснований, солей.
- Изучить условия протекания практически необратимых реакций двойного обмена и правила написания ионно-молекулярных реакций.

- Ознакомиться с характеристикой реакции среды с помощью водородного показателя рН.
- Усвоить суть процесса гидролиза солей и условий его смещения.

6.2. Теоретические сведения

Растворами называются гомогенные, самопроизвольно образовавшиеся системы переменного состава. Общими являются те свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы веществ, образовавших раствор.

Общие свойства растворов проявляются в понижении температуры их замерзания, повышении температуры кипения, а также в явлении осмоса.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора неэлектролита пропорционально моляльной концентрации раствора (C_m):

$$\Delta T_{\text{кипения}} = E C_m, \quad (6.1)$$

$$\Delta T_{\text{замерзания}} = K C_m, \quad (6.2)$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя, (градус кг) / моль;
 K – криоскопическая постоянная растворителя, (градус кг) / моль .

Для растворов электролитов в формулы вводится изотонический коэффициент i

$$\Delta T_{\text{кипения}} = i E \cdot C_m, \quad (6.3)$$

$$\Delta T_{\text{замерзания}} = i K \cdot C_m, \quad (6.4)$$

Моляльная концентрация:
$$c_m = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot m_2}, \quad \text{моль/кг}, \quad (6.5)$$

где m_1 и M_1 – масса (г) и молярная масса (г/моль) растворённого вещества;
 m_2 – масса растворителя, г; 1000 – коэффициент перевода г в кг.

Осмотическое давление (π) рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = C_m R T, \quad (6.6)$$

где C_m – молярная концентрация раствора, г/моль;
 R – универсальная газовая постоянная, 8,31 (л кПа)/(К· моль);
 T – температура, К.

Отличительным свойством электролитов является их способность под действием полярных молекул растворителя распадаться (диссоциировать) на ионы – заряженные частицы. К электролитам относятся кислоты, основания, соли. Количественно электролитическая диссоциация характеризуется степенью и константой диссоциации.

Степень электролитической диссоциации (α) равна отношению числа молекул, которые продиссоциировали на ионы, к общему числу молекул электролита.

Для сильных электролитов (табл. 13) степень диссоциации равна единице, таким образом, сильные электролиты существуют в растворах в виде гидратированных ионов. Слабые электролиты имеют степень диссоциации значительно меньше единицы и в растворах находятся, в основном, в виде молекул.

Таблица 13

Сильные и слабые электролиты

| Электролиты | Сильные | Слабые |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кислоты | HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HBr , HClO_4 и другие | HNO_2 , H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 , HF и другие |
| Основания | KOH , NaOH , Ba(OH)_2 и другие | NH_4OH , а также нерастворимые основания |
| Соли | практически все соли | – |

Примечание: к слабым электролитам относится также вода.

Константа электролитической диссоциации (табл. 14) характеризует равновесие диссоциации только слабых электролитов. Чем меньше величина константы диссоциации, тем более слабым является электролит.

Таблица 14

Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах

| Вещество | Константа диссоциации | | |
|--------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | K^I | K^{II} | K^{III} |
| HF | $6,6 \cdot 10^{-4}$ | – | – |
| HNO_2 | $4,0 \cdot 10^{-4}$ | – | – |
| H_2S | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^{-14}$ | – |
| H_2SO_3 | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $6,3 \cdot 10^{-8}$ | – |
| H_2CO_3 | $4,5 \cdot 10^{-7}$ | $4,8 \cdot 10^{-11}$ | – |
| H_2SiO_3 | $1,3 \cdot 10^{-10}$ | $2,0 \cdot 10^{-12}$ | – |
| H_3PO_4 | $7,5 \cdot 10^{-3}$ | $6,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,3 \cdot 10^{-12}$ |
| NH_4OH | $1,8 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Cu(OH)_2 | – | $3,4 \cdot 10^{-7}$ | – |
| Fe(OH)_2 | – | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | – |
| Fe(OH)_3 | – | $1,8 \cdot 10^{-11}$ | $1,4 \cdot 10^{-12}$ |
| Zn(OH)_2 | $4,4 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | – |
| Mg(OH)_2 | – | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | – |
| Pb(OH)_2 | $9,6 \cdot 10^{-4}$ | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Al(OH)_3 | – | – | $1,38 \cdot 10^{-9}$ |

Процесс диссоциации сильных электролитов происходит в одну ступень. Слабые электролиты диссоциируют обратимо, причём многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют по ступеням.

6.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

- способы выражения состава растворов (молярная и моляльная концентрация, массовая и молярная доля);
- электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты.
- степень и константа диссоциации;
- электролитическая диссоциация кислот, оснований, солей;
- условия протекания практически необратимых реакций двойного обмена и правила написания ионно-молекулярных уравнений;
- характеристика реакции среды с помощью водородного показателя pH;
- гидролиз солей и условия его смещения.

Типовые задачи

Задача 1. Определите, к какому классу соединений относятся нижеперечисленные вещества: H_2SO_4 , H_2SO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , NaHSO_3 , MnCl_2 , $(\text{MnOH})\text{Cl}$, запишите их названия и уравнения электролитической диссоциации в воде. Укажите, какие из них относятся к сильным электролитам, а какие – к слабым. Для справки воспользуйтесь табл. 13 и 14. У каких веществ степень диссоциации больше единицы, а у каких – меньше? Для диссоциации слабых электролитов запишите выражения констант диссоциации.

Решение. H_2SO_4 и H_2SO_3 относятся к классу гидроксидов, являются кислотами, которые при растворении в воде под действием полярных молекул растворителя диссоциируют на ионы H^+ и ионы кислотного остатка. Формулы средних кислотных остатков приведены в первой колонке таблицы растворимости (табл. 3).

H_2SO_4 – серная кислота, является кислотой сильной ($\alpha=1$), диссоциирует необратимо и в одну ступень с образованием двух ионов водорода и одного иона кислотного остатка: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

H_2SO_3 – сернистая кислота, относится к слабым электролитам, поэтому степень её диссоциации $\alpha \ll 1$. Это двухосновная кислота (содержит два атома водорода в молекуле), поэтому диссоциирует обратимо в две ступени, каждая из которых характеризуется константой диссоциации.

Первая ступень диссоциации сернистой кислоты H_2SO_3 :



Вторая ступень диссоциации H_2SO_3 :



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ относятся к классу гидроксидов, являются основаниями, которые при растворении в воде под действием полярных молекул растворителя диссоциируют на ионы OH^- и ионы основного остатка. Формулы средних основных остатков приведены в верхней строке таблицы растворимости.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ – гидроксид бария, является сильным основанием ($\alpha=1$), диссоциирует необратимо и в одну ступень с образованием двух ионов OH^- и одного иона основного остатка: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

Таблица 15

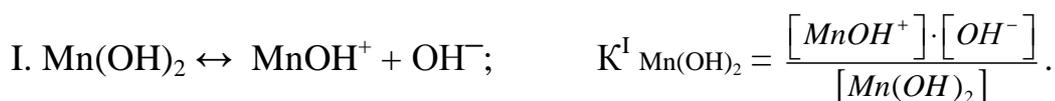
Таблица растворимости солей, кислот и оснований в воде

| Катион Анион | H^+ | K^+ , Na^+ | NH_4^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Cu^{2+} | Zn^{2+} | Mn^{2+} | Fe^{2+} | Fe^{3+} | Al^{3+} | Ba^{2+} |
|---------------------|--------------|---------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| OH^- | | Р | Р | Н | М | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Р |
| Cl^- | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |
| NO_3^- | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р |
| S^{2-} | Р | Р | Р | — | — | Н | Н | Н | Н | Н | — | — |
| SO_3^{2-} | Р | Р | Р | М | М | — | М | Н | М | — | — | Н |
| SO_4^{2-} | Р | Р | Р | Р | М | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Н |
| CO_3^{2-} | Р | Р | Р | М | Н | Н | Н | — | Н | — | — | Н |
| HCO_3^- | Р | Р | Р | Р | Р | — | — | — | Р | Р | Р | Р |
| SiO_3^{2-} | Н | Р | Р | Н | Н | Н | Н | — | Н | Н | Н | Н |
| PO_4^{3-} | Р | Р | — | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н |

Р - растворимое вещество, М - малорастворимое, Н - нерастворимое, «—» - разлагается водой

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – гидроксид марганца (II), относится к слабым электролитам, степень его диссоциации $\alpha \ll 1$. Это основание двухкислотное (содержит две гидроксильных группы OH в молекуле), поэтому диссоциирует обратимо в две ступени, каждая из которых характеризуется константой диссоциации.

Первая ступень диссоциации гидроксида марганца (II):

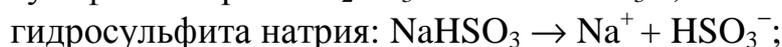


Вторая ступень диссоциации $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



Na_2SO_3 , NaHSO_3 , MnCl_2 , $(\text{MnOH})\text{Cl}$ относятся к классу солей, являются сильными электролитами, имеют степень диссоциации, равную единице. Соли диссоциируют необратимо и в одну ступень на основные и кислотные остатки.

Уравнения диссоциации:



хлорида марганца: $\text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$;

гидроксохлорида марганца: $(\text{MnOH})\text{Cl} \rightarrow \text{MnOH}^+ + \text{Cl}^-$.

Правила составления уравнений ионно-молекулярных реакций

1. Составляется молекулярное уравнение реакции. Формулы веществ записываются в соответствии с правилом валентности. Рассчитываются (если необходимо) коэффициенты в соответствии с законом сохранения массы веществ.

2. Составляется полное ионно-молекулярное уравнение. В молекулярной форме следует записывать малорастворимые и газообразные вещества, а также слабые электролиты. Все эти вещества или не образуют в растворах ионов, или образуют их очень мало. В виде ионов записывают сильные кислоты и основания, а также растворимые соли. Эти электролиты существуют в растворе в виде ионов, но не молекул.

3. Составляется сокращённое ионно-молекулярное уравнение. Ионы, которые в ходе реакции не изменяются, сокращаются. Полученное уравнение показывает суть реакции.

4. Химическое взаимодействие в растворе электролита возможно в том случае, если ионы одного электролита с ионами другого образуют малорастворимые или малодиссоциирующие вещества (осадки или слабые электролиты) и газы.

Задача 2. Напишите молекулярные, полные и сокращённые ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между:

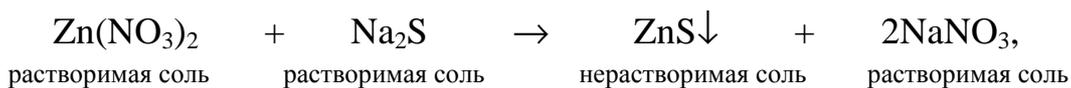
а) нитратом цинка и сульфидом натрия;

б) хлоридом аммония и гидроксидом калия;

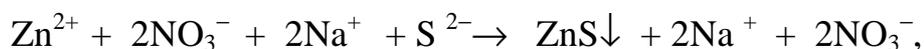
в) карбонатом натрия и азотной кислотой.

Укажите причину протекания реакции двойного обмена между растворами электролитов.

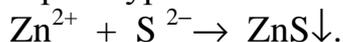
Решение. а) Молекулярное уравнение реакции:



полное ионно-молекулярное уравнение:

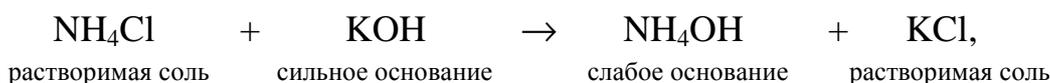


сокращённое ионно-молекулярное уравнение:

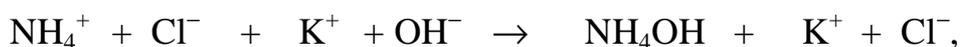


Причиной протекания реакции является выпадение осадка.

б) Молекулярное уравнение реакции:



полное ионно-молекулярное уравнение:

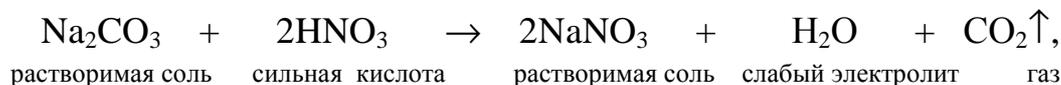


сокращённое ионно-молекулярное уравнение:

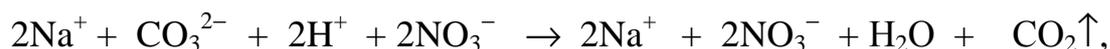


Причиной протекания реакции является образование слабого электролита.

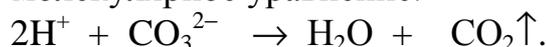
в) Молекулярное уравнение реакции:



полное ионно-молекулярное уравнение:



сокращённое ионно-молекулярное уравнение:



Причиной протекания реакции является образование слабого электролита и газа.

Задача 3. Водородный показатель раствора соляной кислоты равен 2, а раствора плавиковой кислоты равен 3. Вычислите степень диссоциации HCl и HF, если концентрация обеих кислот составляет 0,01 моль/л.

Решение. Вода является очень слабым электролитом и диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

В любом водном растворе при 22 °С произведение концентраций ионов воды (ионное произведение воды – K_W) является величиной постоянной:

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

где $[\text{H}^+]$ — равновесная концентрация ионов H^+ ;

$[\text{OH}^-]$ — равновесная концентрация ионов OH^- .

В нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л;

в кислой среде $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, т.е. $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, например, $[\text{H}^+] = 10^{-6}$ моль/л;

в щелочной среде $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, т.е. $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, например, $[\text{H}^+] = 10^{-8}$ моль/л.

Реакция среды характеризуется через водородный показатель $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

При решении задач будем пользоваться формулой $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$

Если подставить значения концентраций ионов водорода, полученные в вышеприведённом примере, в формулу для расчёта pH, то получим:

в нейтральной среде: $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$;

в кислой среде: $\text{pH} = -\lg 10^{-6} = 6$;

в щелочной среде: $\text{pH} = -\lg 10^{-8} = 8$.

Итак: в нейтральной среде $\text{pH}=7$, в кислой — $\text{pH}<7$, в щелочной — $\text{pH}>7$.

Соляная кислота диссоциирует по уравнению $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, поэтому число продиссоциировавших молекул кислоты равно числу ионов H^+ , которые образовались при диссоциации:

$$\alpha = \frac{C_{\text{HCl}} (\text{продиссоциировавших})}{C_{\text{HCl}}} = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{HCl}}}.$$

Из определения $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$ следует, что $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$, в нашем случае $C_{\text{H}^+} = 10^{-2} = 0,01$. Тогда $\alpha = (0,01) : (0,01) = 1$.

Соляная кислота относится к сильным электролитам, т.к. $\alpha = 1$.

Плавиковая кислота диссоциирует по уравнению: $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$, поэтому

$$C_{\text{HF}} (\text{продиссоциировавших}) = C_{\text{H}^+}.$$

Поскольку $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$, то $C_{\text{HF}} = 10^{-2} = 0,01$, таким образом, $\alpha = (0,001) : (0,01) = 0,1$. Следовательно, плавиковая кислота относится к слабым электролитам, т.к. $\alpha \ll 1$.

Задача 4. Вычислите концентрацию раствора однокислотного основания MeOH , если степень его диссоциации составляет 0,01 и pH раствора равен 11.

Решение. Уравнение диссоциации основания:



В данном растворе $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-11}$, т.к. $C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$, то

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-14}}{c_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3} = 0,001.$$

Степень диссоциации основания MeOH :

$$\alpha_{\text{MeOH}} = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{MeOH}}},$$

откуда следует, что
$$C_{\text{MeOH}} = \frac{C_{\text{OH}^-}}{\alpha_{\text{MeOH}}} = \frac{0,001}{0,01} = 0,1.$$

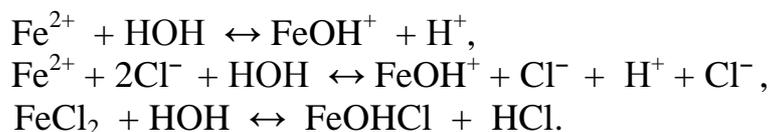
Задача 5. Напишите молекулярные, полные и сокращённые ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей:

- хлорида железа (II),
- фосфата натрия,
- карбоната аммония.

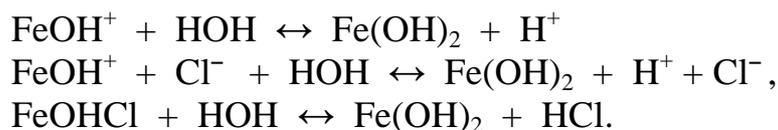
Укажите, какая реакция среды в растворах данных солей ($\text{pH} > 7$ или $\text{pH} < 7$) и какие частицы являются движущей силой гидролиза (смещают равновесие гидролиза вправо).

Решение. При растворении солей в воде образующиеся в результате электролитической диссоциации ионы соли могут взаимодействовать с ионами воды, если в результате такого взаимодействия образуются слабые электролиты — кислоты и основания или малодиссоциирующие ионы.

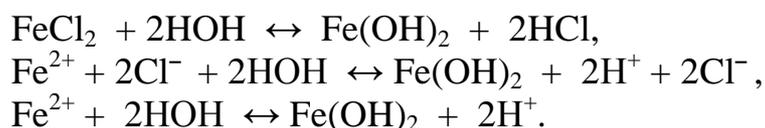
Хлорид железа (II) диссоциирует на ионы Fe^{2+} и 2Cl^- , молекулы воды дают небольшое количество ионов H^+ и OH^- , которые могут образовать мало-диссоциирующие частицы с ионами соли. По первой ступени гидролиза образуется малодиссоциирующий ион FeOH^+ :



При соответствующих условиях (нагревание и разбавление раствора) идёт вторая ступень гидролиза и образуется слабое основание $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



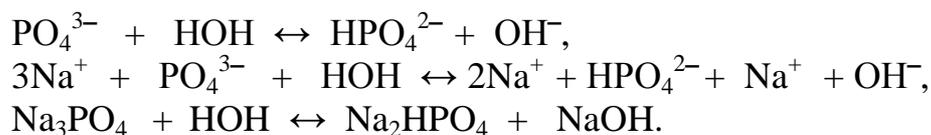
При упрощённом подходе, когда не принимаются во внимание ступени гидролиза, процесс можно представить следующим образом:



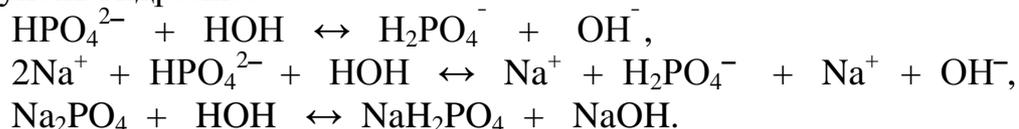
Как следует из ионно-молекулярных уравнений, в результате обменного взаимодействия с водой FeCl_2 — соли, образованной сильной кислотой HCl и слабым основанием $\text{Fe}(\text{OH})_2$, возникает избыток ионов водорода H^+ и реакция среды становится кислой ($\text{pH} < 7$). Движущей силой гидролиза по первой и второй ступени являются соответственно FeOH^+ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Фосфат натрия Na_3PO_4 образован слабой кислотой и сильным основанием, гидролизуетея по аниону PO_4^{3-} с образованием последовательно малодиссоциирующих ионов HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- и слабой кислоты H_3PO_4 .

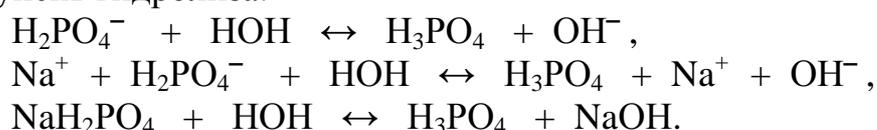
Первая ступень гидролиза:



Вторая ступень гидролиза:

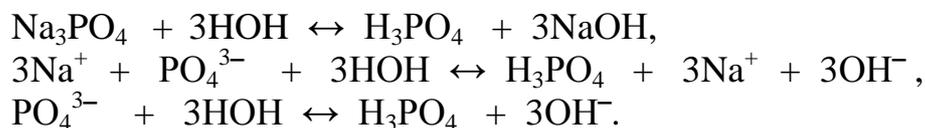


Третья ступень гидролиза:

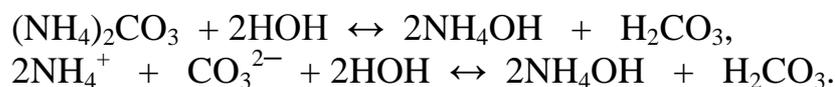


В растворе Na_3PO_4 накапливаются ионы OH^- , и реакция среды становится щелочной ($\text{pH} > 7$). Малодиссоциирующие ионы HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- и слабая кислота H_3PO_4 являются движущей силой гидролиза соответственно по первой, второй и третьей ступени гидролиза.

Если не принимать во внимание ступени гидролиза, то суммарное уравнение будет выглядеть следующим образом:



Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ образован слабым основанием и слабой кислотой, поэтому гидролизуется как по катиону, так и по аниону. Равновесие гидролиза смещено в сторону образования продуктов реакции, и гидролиз записывается в одну ступень:



В результате обменного взаимодействия карбоната аммония с водой образуется слабое основание и слабая кислота, концентрации ионов водорода и ионов гидроксила практически равны, а поэтому pH среды при растворении соли в воде почти не меняется.

6.4. Рабочее задание

Задание 1. Проведение практически необратимых реакций двойного обмена

Получите у преподавателя вариант рабочего задания в соответствии с таблицей 16.

Таблица 16

Перечень реактивов к рабочему заданию

| Вариант | Задание 1 |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Na_2CO_3 , FeCl_3 , HCl , NaOH |
| 2 | Na_2SiO_3 , CaCl_2 , HCl , K_2CO_3 |
| 3 | K_2CO_3 , CuSO_4 , HNO_3 , KOH |
| 4 | Na_2SiO_3 , MgCl_2 , H_2SO_4 , K_2CO_3 |
| 5 | Na_2CO_3 , HNO_3 , CaCl_2 , KOH |
| 6 | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HNO_3 , CaCl_2 , KOH |
| 7 | CH_3COONa , HCl , AgNO_3 , K_2CO_3 |

Из набора реактивов, предложенных к заданию 1, вам следует выбрать по два таких, чтобы провести между ними три реакции, идущие с образованием:

- газообразного вещества,
- нерастворимого вещества,

· слабого электролита.

Пользуясь таблицей растворимости и таблицей констант диссоциации слабых электролитов, проведите реакции в пробирках, взяв для этого по 1 – 2 мл выбранных растворов электролитов.

Все выполненные реакции напишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной форме и проверьте у преподавателя правильность выполнения и оформления опыта.

Задание 2. Измерение рН раствора электролита и вычисление степени его диссоциации

В стаканчик с соответствующей надписью налейте около 50 мл раствора электролита и отлейте из него в пробирку 2–3 мл, куда добавьте 2–3 капли индикатора универсального. О какой реакции среды: кислой или щелочной, говорит окраска индикатора, какое значение рН (> 7 или < 7) соответствует данному электролиту? Определите рН раствора универсальной индикаторной бумагой и внесите данные в табл. 17.

Под руководством преподавателя ознакомьтесь с правилами работы на приборе, измерьте рН раствора электролита и, используя данное значение, рассчитайте степень диссоциации. Результаты запишите в таблицу 17.

Таблица 17

Значения рН раствора электролита и степени его диссоциации

| Электролит, его концентрация | Величина рН | | | Значение степени диссоциации (электролит сильный или слабый) |
|------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------|
| | универсальный индикатор, рН >7 или рН <7 | универсальная индикаторная бумага | прибор | |
| 0,1 М CH_3COOH | | | | |
| 0,1 М NH_4OH | | | | |
| 0,1 М HCl | | | | |

Задание 3. Гидролиз солей

В две пробирки налейте на $\frac{3}{4}$ объема воды и определите значение рН с помощью универсальной индикаторной бумаги. Запишите значение водородного показателя воды в рабочую тетрадь.

Добавьте в пробирки понемногу солей, предложенных вариантом рабочего задания 4, встряхните содержимое пробирок и определите рН растворов универсальной индикаторной бумагой. Запишите значения рН растворов солей и сравните их с водородным показателем воды. Произошло ли увеличение или уменьшение рН или его значение не изменилось?

$\text{pH}_{\text{воды}} = \underline{\hspace{2cm}}$; $\text{pH}_{\text{формула первой соли}} = \underline{\hspace{2cm}}$; $\text{pH}_{\text{формула второй соли}} = \underline{\hspace{2cm}}$;

Для объяснения наблюдаемых явлений напишите уравнения взаимодействия солей с водой в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Отметьте, в растворе какой соли и почему реакция среды стала кислой, щелочной или не изменилась.

Таблица 18

Перечень реактивов к рабочему заданию

| Вариант | Задание 3 |
|---------|-------------------------------------------------|
| 1 | $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Na}_2\text{SiO}_3$ |
| 2 | $\text{CuCl}_2, \text{Na}_2\text{SO}_3$ |
| 3 | $\text{ZnCl}_2, \text{Na}_2\text{SiO}_3$ |
| 4 | $\text{KNO}_3, \text{Na}_3\text{PO}_4$ |
| 5 | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{FeCl}_3$ |
| 6 | $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{ZnCl}_2$ |
| 7 | $\text{NaCl}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ |

6.5. Выводы

1. Сформулируйте и запишите условия протекания практически необратимых реакций двойного обмена.
2. Сформулируйте и запишите, как по значению степени диссоциации определить, является электролит сильным или слабым.
3. Объясните, какие соли подвергаются гидролизу, и какие не подвергаются и почему при гидролизе солей всегда изменяется pH среды.

Задания для самостоятельной работы

1. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих веществ: HNO_3 , H_2SiO_3 , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NH_4OH , CuSO_4 , Na_2CO_3 , FeCl_2 , NaHCO_3 , $(\text{ZnOH})\text{Cl}$.
2. Напишите молекулярные, полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения реакций

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow$$

$$\text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$$
3. Водородный показатель раствора HNO_3 равен 1, а раствора HNO_2 равен 2. Вычислите степень диссоциации азотной и азотистой кислот, если концентрация обеих кислот составляет 0,1 моль/л.
4. Вычислите концентрацию раствора гидроксида аммония NH_4OH , если степень его диссоциации составляет 0,1, $\text{pH} = 12$.
5. Напишите молекулярные, полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей:
 - нитрита натрия,

- хлорида алюминия,
- карбоната калия.

Для каждой соли укажите реакцию среды, а также частицу, способствующую протеканию гидролиза.

Работа 7. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

7.1. Цель работы

- Изучить классификацию, методы получения и характерные свойства гетерогенных дисперсных систем.
- Установить причины устойчивости и условия коагуляции коллоидных систем.

7.2. Теоретические сведения

Гетерогенными называются системы, состоящие из двух (или более) веществ, в которых дисперсная фаза распределена в непрерывной дисперсионной среде.

В отличие от истинных растворов (молекулярных и ионных), являющихся однофазными, равновесными, термодинамически устойчивыми, гетерогенные дисперсные системы (двух- и более фазные) *принципиально неустойчивы*, однако некоторые из них длительное время могут сохранять устойчивость и не разрушаться.

Причиной принципиальной неустойчивости гетерогенных дисперсных систем (ГДС) является большая свободная поверхностная энергия:

$$\Delta G = \sigma \cdot S, \quad (7.1)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, называемая поверхностным натяжением на границе раздела: жидкость – газ;

S – общая площадь поверхности всех частиц дисперсной фазы.

Свободная поверхностная энергия самопроизвольно стремится к уменьшению. Если это происходит за счёт уменьшения площади поверхности частиц дисперсной фазы (слипание частиц), то ГДС разрушается.

С другой стороны, уменьшение ΔG за счёт уменьшения поверхностного натяжения приводит к стабилизации ГДС. Это наблюдается за счёт самопроизвольного процесса адсорбции ионов и молекул на границе раздела фаз. Адсорбция – преимущественное концентрирование веществ в поверхностном слое по сравнению с объемом. Вещества, снижающие свободную поверхностную энергию за счёт адсорбции, называются поверхностно-активными (ПАВ).

Органические ПАВ имеют дифильное строение: их молекулы содержат полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{NH}_2$ и др.) и достаточно большой углеводородный радикал, как показано на рисунке 5.



*гидрофобная часть молекулы –
углеводородный радикал R*

*гидрофильная часть
(– OH, – COONa, –NH₂ и др.)*

Рис. 5. Схема строения молекулы поверхностно-активного вещества

Адсорбция ПАВ влияет на смачивание твёрдой поверхности жидкостью.

ПАВ, имеющие в своём составе гидрофильные и гидрофобные группы, располагаются на межфазной поверхности в соответствии с правилом уравнивания полярностей, таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной (рис. 6).

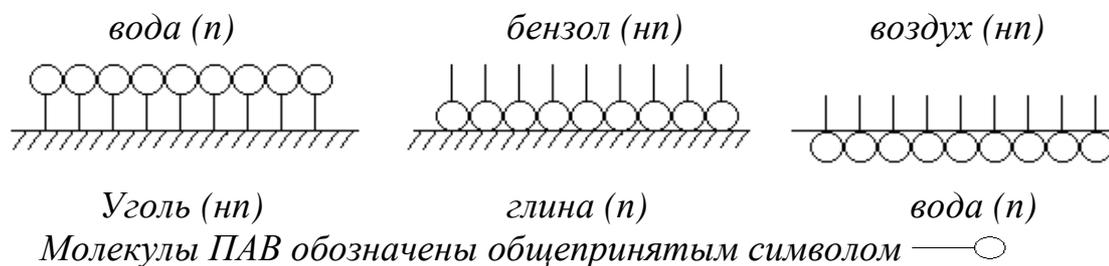


Рис. 6. Схема адсорбции ПАВ на полярной (п) и неполярной (нп) поверхности

Все полярные гидрофильные поверхности должны хорошо адсорбировать ПАВ из неполярных или слабополярных жидкостей и наоборот.

7.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

- классификация гетерогенных дисперсных систем;
- методы получения: диспергирование и конденсация;
- причины термодинамической неустойчивости гетерогенных дисперсных систем;
- коллоидные системы и их основные свойства: кинетические, оптические и электрические;
- мицеллярное строение коллоидных растворов;
- агрегативная устойчивость коллоидных систем и факторы, её обуславливающие: электрический, структурно-механический, кинетическая устойчивость;
- коагуляция коллоидных систем; седиментация;
- адсорбция и поверхностно-активные вещества.

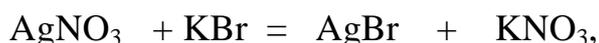
Типовая задача

Образование золя бромида серебра происходит взаимодействием бромида калия с избытком нитрата серебра.

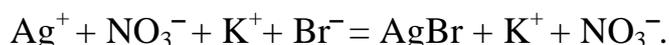
Определите:

- составные части коллоидной частицы, мицеллы;
- заряд коллоидной частицы и факторы агрегативной устойчивости золя;
- среди приведенных солей: NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄ – электролит с наименьшим порогом коагуляции, ионы-коагуляторы.

Решение. Запишем реакцию взаимодействия указанных веществ в молекулярном и ионно-молекулярном виде:



избыток нерастворимое соединение



Определим составные части коллоидной частицы и мицеллы.

Ядро [m(AgBr)] состоит из m молекул нерастворимого или малорастворимого в воде вещества (AgBr).

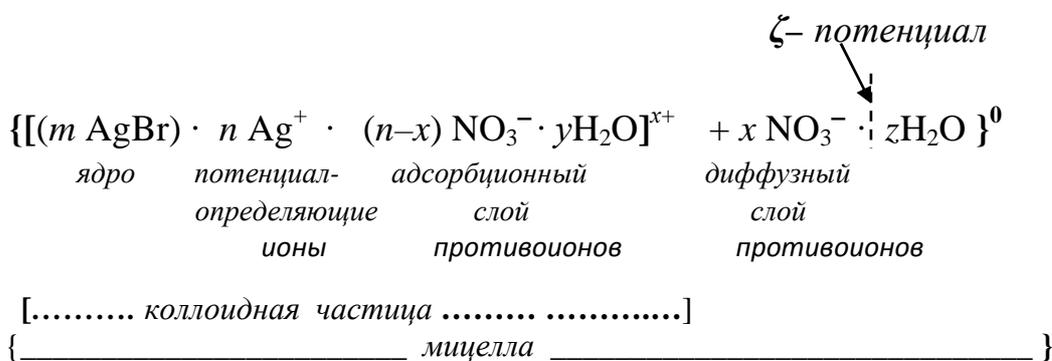
Потенциалобразующие ионы (ПОИ) – ионы, родственные ядру и находящиеся в растворе в избытке. Это ионы Ag⁺ (nAg⁺)- потенциалобразующие ионы.

Противоионы (ионы NO₃⁻) имеют заряд, противоположный потенциалобразующим ионам, и в избытке содержатся в растворе. Часть противоионов входит в адсорбционный слой: (n-x) NO₃⁻, а другая часть (x NO₃⁻) образует диффузный слой.

Коллоидная частица состоит из ядра, потенциалобразующих ионов и противоионов адсорбционного слоя. Ее заряд равен разности зарядов потенциалобразующих ионов (n⁺) и противоионов (n-x)⁻. Заряд коллоидной частицы положительный (x⁺).

Мицелла состоит из коллоидной частицы и диффузионного слоя. Она электронейтральна. В состав коллоидной частицы и мицеллы входят молекулы воды.

Схематично коллоидную частицу, мицеллу можно представить так:



Потенциал, возникающий на границе между адсорбционным и диффузным слоем, называется ζ (дзета)- потенциалом. Он характеризует диффузную часть двойного электрического слоя, и является электрическим фактором агрегативной устойчивости коллоидной системы.

При введении электролита происходит коагуляция. Ионы-коагуляторы Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} имеют заряд, противоположный заряду коллоидных частиц. Чем больше заряд иона-коагулятора, тем выше его коагулирующая сила и меньше порог коагуляции. Наименьший порог коагуляции имеет Na_3PO_4 .

Коллоидные системы можно получить двумя противоположными методами – диспергированием (дроблением вещества до размера коллоидных частиц) и конденсацией (переходом молекулярных и ионных растворов в коллоидные), например проведением реакций обмена, сопровождающихся получением труднорастворимых веществ.

Несмотря на принципиальную термодинамическую неустойчивость коллоидных систем, обладающих большой избыточной поверхностной энергией, они длительное время могут сохранять устойчивость, то есть сохранять исходную степень дисперсности частиц и их равномерное распределение в дисперсионной среде.

Различают кинетическую и агрегативную устойчивость коллоидных систем.

Кинетическая устойчивость обусловлена малым размером коллоидных частиц (10^{-9} - 10^{-7} м), находящихся в броуновском движении.

Под агрегативной устойчивостью понимают сохранение системой присущей степени дисперсности. Факторами агрегативной устойчивости служат одноимённый электрический заряд коллоидных частиц и структурно-механический барьер, обусловленный защитными свойствами адсорбционных слоёв, их гидратацией.

При снятии стабилизирующего барьера происходит потеря агрегативной устойчивости, которая приводит к укрупнению частиц, их слипанию. Этот процесс называется коагуляцией. Коагуляция вызывает нарушение кинетической устойчивости и расслоение системы на две сплошные фазы. Явная коагуляция называется седиментацией.

Коагуляция может быть вызвана различными факторами, наиболее важным из них является действие электролита. Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию, называется порогом коагуляции.

7.4. Рабочее задание

Задание 1. Получение и стабилизация суспензии мела в воде

Налейте в две пробирки до половины объёма воды. В одну из них добавьте 1 мл раствора желатина ($\omega = 0,1\%$). В обе пробирки внесите на кончике шпателя растёртый в порошок мел, сильно встряхните, поставьте пробирки в штатив и следите за расслаиванием суспензии.

Сравните время расслаивания суспензий и роль высокомолекулярного вещества желатина.

Задание 2. Получение и стабилизация эмульсии масла в воде

Возьмите две пробирки. В одну из них налейте ~ 2 мл раствора стеарата натрия ($\omega = 3 \%$) или хозяйственного мыла, а затем в обе пробирки налейте до половины объёма воды и по 8-10 капель неполярной жидкости (ксилола или растительного масла), сильно встряхните.

Следите за расслаиванием эмульсии. Отметьте метод получения дисперсной системы. Сравните время расслаивания эмульсии в двух пробирках. Объясните стабилизирующее действие ПАВ.

Графически изобразите стабилизацию эмульсии «масло-вода» поверхностно-активным веществом.

Задание 3. Получение золей иодида серебра с разноимённым зарядом частиц

Налейте в пробирку 2 мл раствора КJ ($c_M = 0,05$ моль/л) и медленно при встряхивании добавьте 3-4 капли раствора $AgNO_3$ ($c_M = 0,05$ моль/л). Обратите внимание на опалесценцию золя AgJ , связанную со способностью коллоидных растворов рассеивать свет.

Напишите уравнение реакции получения AgJ в молекулярной, ионно-молекулярной формах. Изобразите строение мицеллы AgJ , укажите её составные части, заряд коллоидной частицы золя, полученного в избытке КJ, и причины его возникновения.

Повторите опыт, взяв избыток $AgNO_3$ (2 мл) и добавив 3 – 4 капли раствора КJ. Изобразите строение мицеллы AgJ , укажите заряд коллоидной частицы и причины его возникновения.

Слейте в одну пробирку (по ~1 мл) оба золя AgJ . Отметьте увеличение мутности системы в результате взаимной коагуляции разноимённо заряженных золь AgJ . Определите знак заряда коллоидных частиц AgI экспериментально. Для этого возьмите два листка фильтровальной бумаги и нанесите на них по капле золя AgJ . Бумага, как некоторые другие вещества, при погружении в воду заряжается отрицательно. Положительно заряженный золь AgJ на бумаге расслаивается, а отрицательно заряженный не расслаивается.

Результаты заданий 1, 2, 3 обобщите в таблице 19.

Таблица 19

Характеристика дисперсных систем

| Номер опыта | Дисперсная фаза | Дисперсионная среда | Название системы | Метод получения | Стабилизатор | Фактор устойчивости |
|-------------|-----------------|---------------------|------------------|-----------------|--------------|---------------------|
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |

| Номер опыта | Дисперсная фаза | Дисперсионная среда | Название системы | Метод получения | Стабилизатор | Фактор устойчивости |
|-----------------------------------|-----------------|---------------------|------------------|-----------------|--------------|---------------------|
| 3 избыток KJ | | | | | | |
| 3 избыток AgNO ₃ | | | | | | |

Задание 4. Получение золя гидроксида железа (III)

Золь Fe(OH)₃ получите по реакции гидролиза хлорида железа(III). Для этого нагрейте в колбе до кипения 20 мл дистиллированной воды и медленно прибавьте 25 – 30 капель раствора FeCl₃, прокипятите 1 – 2 минуты. Обратите внимание на изменение цвета раствора.

Напишите уравнение гидролиза FeCl₃ в молекулярной, ионно-молекулярной формах.

Схематично представьте коллоидную частицу и мицеллу Fe(OH)₃, графически изобразите её. Отметьте составные части мицеллы, границы возникновения общего термодинамического потенциала и ζ-потенциала.

Задание 5. Коагуляция коллоидного раствора Fe(OH)₃

В три пробирки налейте по 1-2 мл золя Fe(OH)₃. По каплям (считая их) прибавьте растворы, имеющие одинаковую молярную концентрацию: в первую пробирку – NaCl, во вторую – Na₂SO₄. Оцените пороги коагуляции электролитов-коагулянтов числом капель их растворов, добавленных к золю Fe(OH)₃ до помутнения.

Рассмотрите строение двойного электрического слоя и механизм коагуляции золя электролитом.

Назовите ионы-коагуляторы. У какого иона коагулирующая способность выше и как это связано с зарядом коагулирующего иона? Какая связь существует между электрокинетическим потенциалом (ζ) и агрегативной устойчивостью коллоидных систем?

Задание 6. Получение геля кремниевой кислоты

Налейте в пробирку по 2 мл концентрированных растворов соляной кислоты и силиката натрия.

Нагрейте содержимое пробирки и наблюдайте образование геля кремниевой кислоты.

Приведите уравнение реакции взаимодействия соляной кислоты с силикатом натрия в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Составьте формулу мицеллы кремниевой кислоты с отрицательным зарядом коллоидных час-

тиц. Отметьте роль концентрации растворов и нагревания при образовании геля. Какие коллоидные системы называют золями, а какие - гелями?

Задание 7. Адсорбция при коагуляции

К коллоидному раствору гидроксида железа (III) добавьте несколько капель раствора-красителя и перемешайте стеклянной палочкой. Добавьте несколько капель раствора Na_2SO_4 и наблюдайте явную коагуляцию.

Обратите внимание на окраску золя, образующегося осадка и жидкости над осадком. Объясните наблюдаемые явления.

7.5. Выводы

1. Сформулируйте и запишите причину принципиальной неустойчивости гетерогенных дисперсных систем.

2. Перечислите основные факторы агрегативной устойчивости коллоидных систем.

3. Опишите условия коагуляции коллоидных растворов.

Задания для самостоятельной работы

1. Образование золя сульфата бария происходит в результате взаимодействия хлорида бария и сульфата магния:

а) напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной форме;

б) составьте формулы мицелл сульфата бария, отвечающих избытку хлорида бария (в одном случае) и избытку сульфата магния (во втором случае);

в) рассмотрите строение мицеллы: укажите ядро мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы адсорбционного и диффузного слоя; определите границы коллоидной частицы и знак ζ -потенциала;

г) среди приведённых электролитов – NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , AlCl_3 , Na_3PO_4 – укажите наиболее эффективные для коагуляции положительно и отрицательно заряженных золь BaSO_4 ; назовите ионы-коагуляторы.

Расположите электролиты-коагуляторы в порядке возрастания их порогов коагуляции.

2. Удаление отрицательно заряженных коллоидных примесей из природных вод осуществляется введением коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, который подвергается гидролизу, образуя положительно-заряженный золь $\text{Al}(\text{OH})_3$:

а) напишите уравнение полного гидролиза сульфата алюминия;

б) составьте мицеллу гидроксида алюминия и укажите её составные части: ядро, потенциалопределяющие ионы, противоионы, коллоидную частицу и границу возникновения дзета-потенциала.

3. Изобразите графически стабилизацию эмульсий типа «масло-вода» и «вода-масло» поверхностно-активным веществом $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$. (молекулы ПАВ обозначьте общепринятым символом $\text{---}\bigcirc$).

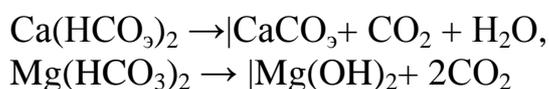
Работа 8. ЖЁСТКОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД

8.1. Цель работы

- Познакомиться с минеральными солями, обуславливающими жесткость воды.
- Освоить методику определения карбонатной и общей жесткости воды.
- Овладеть расчетами жесткости воды по результатам анализов.

8.2. Теоретические сведения

Природная вода, содержащая большое количество солей кальция и магния, является жёсткой водой. Суммарное содержание этих солей определяет общую жёсткость. Жёсткость воды, обусловленную присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, называют карбонатной. При длительном кипячении такой воды в ней образуется осадок:



и эта жёсткость устраняется. Поэтому карбонатную жёсткость называют также временной. Все остальные соли кальция и магния, находящиеся в воде и остающиеся в ней после кипячения, образуют некарбонатную или постоянную жёсткость.

Жёсткость воды измеряется числом ммоль-эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды: 1 ммоль эквивалента соответствует нахождению в воде 20 мг ионов Ca^{2+} или 12 мг ионов Mg^{2+} .

По содержанию солей жесткости воды делятся на мягкие - $J_{\text{общ}}$ до 3 ммоль/л, средней жесткости - $J_{\text{общ}}$ до 6 ммоль/л, жесткие - до 10 ммоль/л и очень жесткие > 10 ммоль/л.

Использование жестких вод приводит к весьма нежелательным результатам: непроизводительный расход мыла, износ тканей при стирке, понижение питательных качеств продуктов, усиление коррозии котлов, отложение накипи на поверхности теплообменных аппаратов, что снижает экономичность их работы. В связи с этим воду необходимо умягчать, а затем использовать для хозяйственно - бытовых и промышленных нужд.

Суть умягчения заключается в осаждении ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} путем обработки воды специальными реагентами. Жесткость питьевой воды не должна превышать 7 ммоль/л, а котельной – 0,017 ммоль/л.

Расход воды в хозяйственной деятельности человека очень высок, поэтому процесс умягчения требует больших затрат. Чтобы добиться необходимого качества воды, не прибегая к лишним затратам, сначала проводят анализ на содержание солей жесткости, а затем расчет необходимого количества реагентов для обработки воды.

8.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

- способы выражения концентрации растворов;
- закон эквивалентов;
- жёсткость воды и её виды;
- единицы измерения жёсткости;
- влияние жёсткости на свойства воды;
- способы устранения жесткости воды.

Типовая задача

Определите общую жесткость воды, в 500 мл которой содержится 60 мг ионов Ca^{2+} и 24 мг ионов Mg^{2+} .

Решение.

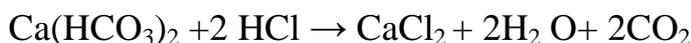
Из условия следует, что в 1 л воды содержится 120 мг ионов Ca^{2+} и 48 мг ионов Mg^{2+} и общая жесткость воды ($J_{\text{общ}}$) рассчитывается:

$$J_{\text{общ}} = m_{\text{Ca}^{2+}} / \text{Мэ} + m_{\text{Mg}^{2+}} / \text{Мэ} = 120/20 + 48/12 = 10 \text{ ммоль/л.}$$

8.4. Рабочее задание

Задание 1. Определение карбонатной (временной) жесткости

В основе определения лежит следующая реакция:



Карбонатную жёсткость определяют титрованием точно отмеренного объёма исследуемой воды кислотой с точной концентрацией в присутствии индикатора.

Бюретку промойте раствором соляной кислоты (HCl) с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, затем наполните им бюретку так, чтобы в носике не было пузырьков воздуха. Избыток раствора слейте и установите уровень жидкости в бюретке на нулевом делении, чтобы нижняя граница мениска касалась отметки. При каждом последующем титровании устанавливайте уровень кислоты на любом целом делении.

Отмерьте мерной колбой 100 мл исследуемой воды и количественно перенесите в коническую колбу на 250 мл, добавьте 3 – 4 капли индикатора метилоранжа. Приготовленную пробу воды оттитруйте (прибавлением по каплям при постоянном перемешивании) раствором кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую от одной избыточной капли кислоты. По бюретке определите объем кислоты, пошедший на титрование. Титрование повторите, если результаты двух титрований отличаются более чем на 0,1 мл. Расчет жесткости воды ведите по среднему значению.

Полученные данные внесите в таблицу 20.

Результаты определения карбонатной жесткости

| Опыт № | Объем воды V_1 , мл | Объем кислоты V_2 , мл | $C_3(\text{HCl})$, моль/л |
|--------|-----------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |

Карбонатную жесткость воды (J_k) рассчитайте по формуле

$$J_k = (V_2 \cdot C_3(\text{HCl}) \cdot 1000) / V, \text{ (ммоль/л)}, \quad (8.1)$$

где $C_3(\text{HCl})$ - молярная концентрация эквивалента раствора кислоты;

V_1 - объем воды, взятый для анализа, мл;

V_2 - объем раствора кислоты, пошедший на титрование, мл;

1000 - коэффициент перевода моль в ммоль.

Задание 2. Определение общей жёсткости воды

Общая жесткость воды определяется титрованием точно отмеренного объема воды трилоном «Б» в щелочной среде в присутствии индикатора - хрома темно-синего.

В коническую колбу на 250 мл отмерьте мерной колбой 100 мл исследуемой воды, добавьте 5 мл аммонийного буфера и на кончике шпателя - хрома темно-синего. Приготовленную пробу воды оттитруйте из бюретки, заполненной, как описано в предыдущем опыте, трилоном «Б» до перехода окраски из вишнёвой в синюю. Титрование повторите, для расчёта используйте средний результат. Расчёт общей жёсткости воды ($J_{\text{общ}}$) проведите по формуле

$$J_{\text{общ}} = (V_{\text{Тр Б}} \cdot C_3(\text{Тр Б}) \cdot 1000) / V (\text{H}_2\text{O}) \text{ (ммоль/л)} \quad (8.2)$$

По данным анализа двух опытов рассчитайте постоянную жёсткость воды ($J_{\text{п}}$), исходя из выражения

$$J_{\text{общ}} = J_k + J_{\text{п}} \quad (8.3)$$

8.5. Выводы

1. Укажите, какие соли в основном обуславливают исследованной воды.
2. К какой группе вод по жесткости относится исследованная вода?
3. Отвечает ли исследованная вода нормам ГОСТ «Вода питьевая»?

Задания для самостоятельной работы

1. Анализом установлено, что в 500 мл воды содержится 42 мг ионов Mg^{2+} и 56 мг ионов Ca^{2+} . Вычислите общую жесткость воды.
2. Сколько граммов сульфата кальция содержится в 1 м³ воды, если жёст-

кость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль/л?

3. Определите карбонатную и общую жёсткость воды Воронежского водохранилища, содержащей в 300 мл 30 мг Ca^{2+} ; 3,6 мг Mg^{2+} ; 90 мг Na^+ ; 61 мг HCO_3^- ; 180 мг Cl^- .

4. Вычислите временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатами, содержащимися в 100 мл этой воды, было израсходовано 5 мл раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/л.

Работа 9. ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

9.1. Цель работы

- Определить содержание карбонатов в сырьевой смеси.
- Изучить процессы схватывания и твердения воздушных и гидравлических вяжущих веществ.
- Ознакомиться с процессами, протекающими при химической коррозии цементного камня.

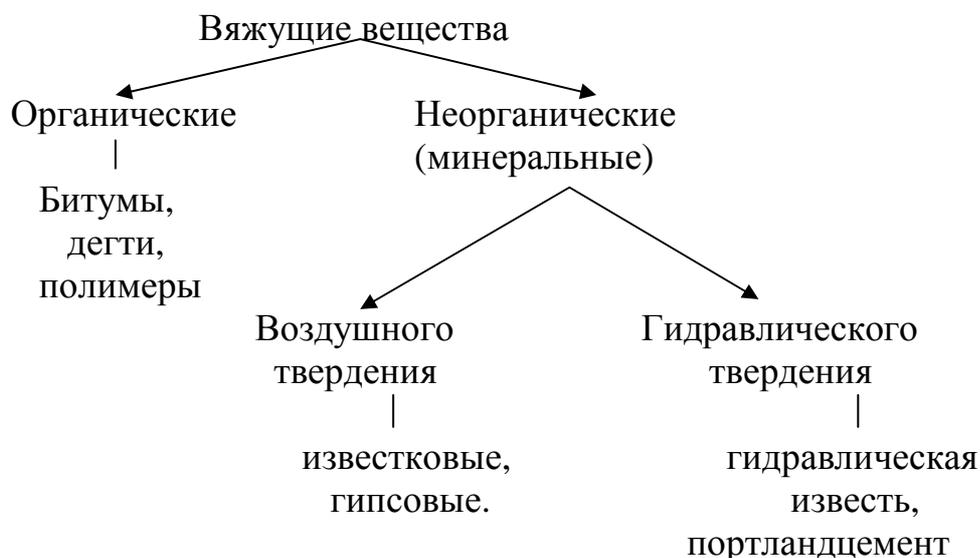
9.2. Теоретические сведения

Назначение вяжущих веществ состоит в соединении в единое целое различных частей композиционных строительных материалов.

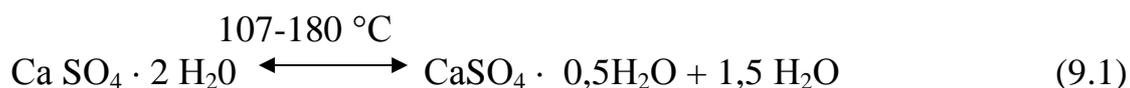
Вяжущие вещества могут быть органическими и неорганическими.

Минеральные вяжущие представляют собой порошкообразные вещества, которые после смешивания с водой образуют пластичную массу, постепенно затвердевающую и переходящую в камневидное состояние. В зависимости от условий твердения и водостойкости 155 продуктов твердения различают воздушные и гидравлические вяжущие.

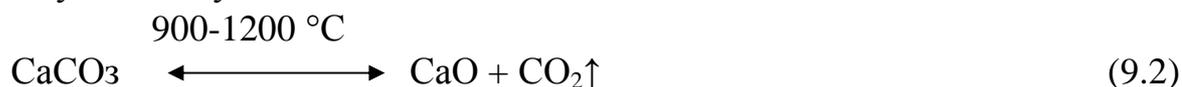
Минеральные вяжущие вещества получают путем измельчения исходных материалов с последующей термической обработкой при разных температурах.



Гипсовые вяжущие получают тепловой обработкой природного двуводного гипса:

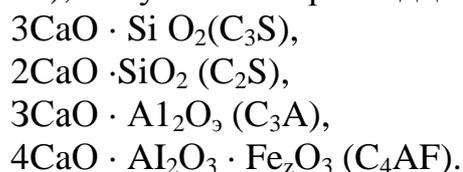


Сырьем для производства извести являются известняки, мел, доломит, а также карбонатные отходы различных отраслей промышленности. Известковые (и известково-магнезиальные) карбонатные материалы обжигают до возможно полного удаления углекислого газа:



При этом получают негашеную известь CaO. В обожженной извести наряду с CaO и MgO содержится $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, образовавшиеся в присутствии глинистых примесей в исходном сырье. При содержании глинистых примесей в обжигаемой породе менее 6 % получается воздушная известь, а при большем их содержании - гидравлическая известь.

При обжиге до спекания сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины (3 : 1), получается портландцементный клинкер состава:



Твердение минеральных вяжущих веществ идет по гидратационному механизму, то есть в результате реакции между вяжущими веществами и водой.

9.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых заданий:

- классификация вяжущих веществ;
- общие физико-химические свойства вяжущих веществ: дисперсность, пластичность, способность к затвердеванию;
- физико-химические процессы, лежащие в основе схватывания и твердения;
- воздушная строительная известь и гипс: условия получения, свойства и твердение;
- портландцемент: получение, химический и минералогический состав клинкера, гидролиз и гидратация клинкерных минералов; коррозия бетона и методы борьбы с ней.

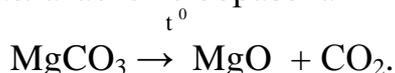
Типовые задачи

Задача 1. Как можно осуществить превращения:

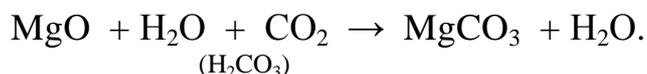


Напишите уравнения реакций и назовите все соединения.

Решение. Карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов при нагревании способны разлагаться на углекислый газ и соответствующие оксиды. Карбонат магния MgCO_3 разлагается с образованием оксида магния MgO :



Основной оксид взаимодействует с угольной кислотой H_2CO_3 , которая в небольших количествах образуется во влажной среде, содержащей углекислый газ:



Образуется карбонат магния MgCO_3 , который в избытке CO_2 переходит в растворимый гидрокарбонат магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$:

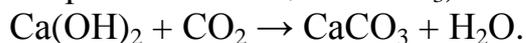


Задача 2. Приведите химические реакции, лежащие в основе процессов твердения на воздухе при обычных температурах строительного раствора на основе воздушной строительной извести, и минеральный состав полученного продукта.

Решение. Основные компоненты, которые используются для строительных растворов: воздушная строительная известь CaO , кварцевый песок SiO_2 и вода. Известь подвергается гидратации, в результате чего образуется гидроксид кальция, кристаллизующийся в минерал портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе, происходит карбонизация (образование карбоната кальция CaCO_3):



Очень медленно в обычных условиях идёт силикатизация (образование гидросиликата кальция):



Минеральный состав полученного материала: портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$; гидросиликат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; карбонат кальция CaCO_3 .

Задача 3. Зная минеральный состав цементного камня, напишите возможные реакции между составляющими цементного камня и ионами водорода, содержащимися в кислой среде, контактирующей с цементным камнем.

Решение. На рисунке 7 изображена схема процессов структурообразования и разрушения (коррозии) цементного камня, полученного из портландцемента.

Структурообразование цементного камня является сложным физико-химическим процессом, в котором в результате взаимодействия с водой минералов цементного клинкера образуются гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты кальция и гидроксид кальция. Карбонат кальция образуется на поверхности изделий в результате взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с углекислым газом.

Коррозия цементного камня под воздействием химических реагентов и характер образующихся продуктов коррозии (растворимые соединения, веще-

ства, не обладающие вяжущими свойствами, объёмные соединения) зависят от химической природы агрессивных агентов.

Все минералы цементного камня способны растворяться в кислой среде с образованием растворимых соединений:

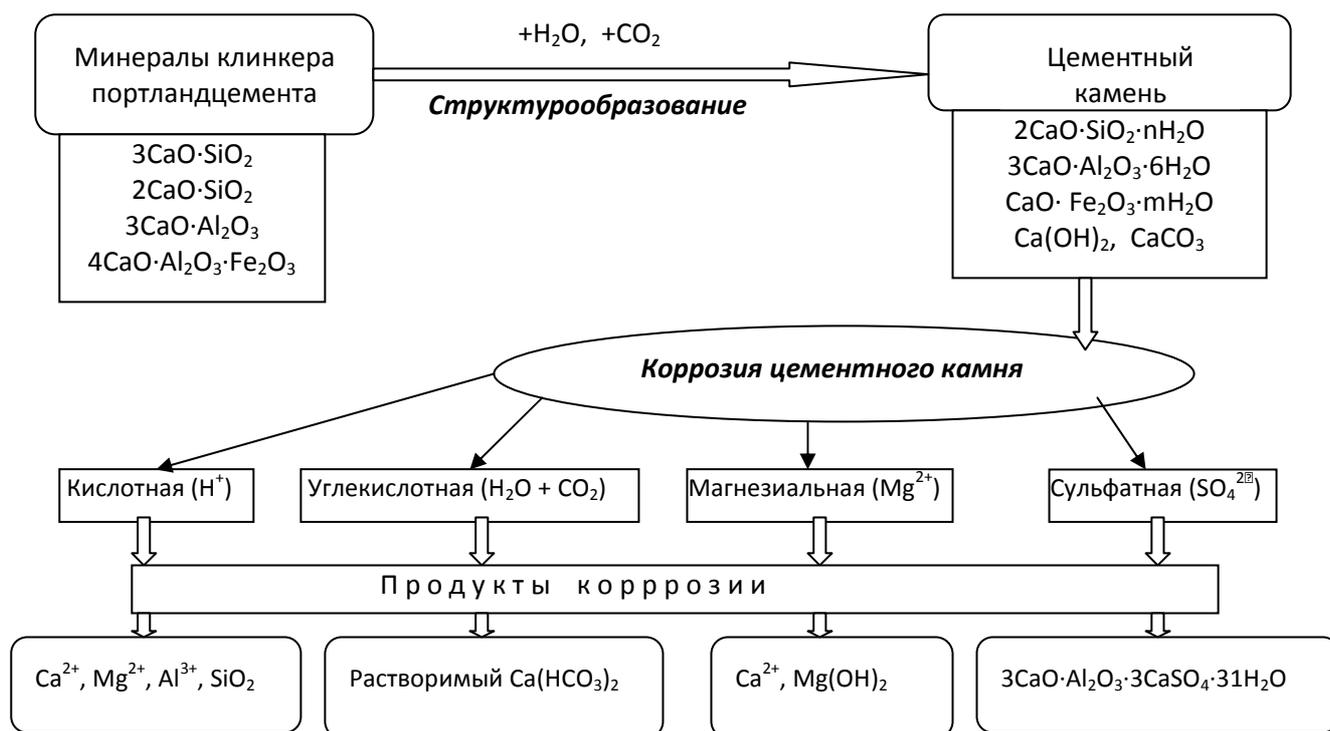
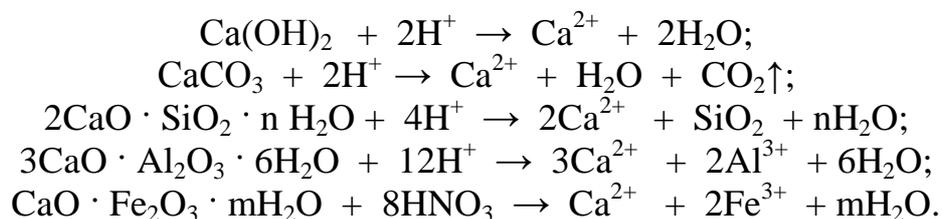
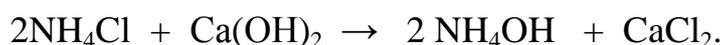


Рис. 7. Схема процессов структурообразования и коррозии цементного камня

Задача 4. Какая составляющая цементного камня способна взаимодействовать с хлоридом аммония NH_4Cl и как это сказывается на устойчивости цементного камня?

Решение. Хлорид аммония относится к классу солей и может вступать в обменные взаимодействия с другими соединениями, если продуктом реакции будет осадок, газ или слабый электролит. Образование слабого электролита NH_4OH возможно при взаимодействии с Ca(OH)_2 :



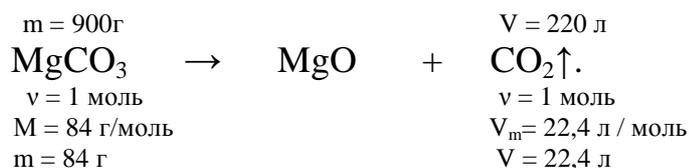
Запишем данную реакцию в ионно-молекулярной форме с учётом того, что гидроксид аммония является неустойчивым соединением и способен разлагаться на летучий аммиак и воду:



Следовательно, в результате взаимодействия с NH_4Cl гидроксид кальция, входящий в состав цементного камня, превращается в растворимое соединение, что приводит к разрушению цементного камня. Образование летучего соединения смещает течение данного процесса в сторону продуктов реакции.

Задача 5. При обжиге 900 г технического карбоната магния до постоянной массы получили 220 л углекислого газа, измеренного при нормальных условиях. Вычислите массовую долю, %, MgCO_3 в образце, взятом для обжига.

Решение. Напишем уравнение реакции термического разложения карбоната магния и над соответствующими формулами – приведённые в задании величины, а под формулами – величины, рассчитанные по уравнению реакции:



Из приведённых данных следует, что:

22,4 л CO_2 получается из 84 г MgCO_3 ,

220 л CO_2 должно получиться из x г MgCO_3 .

Рассчитаем массу MgCO_3 , необходимую для получения 220 л CO_2 :

$$m(\text{MgCO}_3) = \frac{220\text{ л} \times 84\text{ г}}{22,4\text{ л}} = 825\text{ г}.$$

Следовательно, в техническом карбонате магния содержание MgCO_3 составляет

$$\omega_{\text{MgCO}_3} = \frac{825\text{ г}}{900\text{ г}} \times 100\% = 91,7\%.$$

9.4. Рабочее задание

Задание 1. Определение содержания карбонатов в сырьевой смеси

Газометрический метод определения CaCO_3 основан на разложении образца кислотой и измерении объема выделившегося углекислого газа (рис. 8).

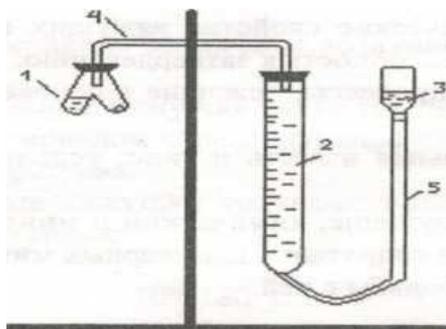


Рис. 8. Установка для улавливания и измерения объема CO_2

В одно колено реакционного сосуда (1) осторожно внесите заранее взвешенную пробу сырьевой смеси, в другое колено налейте 8-10 мл раствора HCl с $C_3 = 2$ моль/л. Соедините реакционный сосуд с помощью пробок и трубки (4) с бюреткой (2) и проверьте прибор на герметичность. Для этого опустите уравни- тельный сосуд (3) таким образом, чтобы уровень жидкости в нем был ниже уровня жидкости в бюретке. Если в течение 1-2 минут уровень жидкости в бю- ретке не изменится, прибор герметичен. Установите уравни- тельный сосуд та- ким образом, чтобы жидкость в нем была на одном уровне с жидкостью в бю- ретке (5). Затем, наклонив реакционный сосуд, вылейте кислоту из одного ко- лена в другое, не нарушая герметичности установки. Наблюдайте выделение углекислого газа по реакции



При этом жидкость вытесняется в уравни- тельный сосуд из бюретки (2). После окончания реакции и остывания раствора уровень жидкости в бюретке не должен изменяться. Затем приведите к одному уровню жидкость в бюретке и измерительном сосуде. Отметьте уровень жидкости в бюретке (V_2) и объем вы- делившегося CO_2 ($V_2 - V_1$).

Результаты измерений запишите в таблицу 21.

Таблица 21

Экспериментальные данные

| Масса про- бы сырье- вой смеси m_1 , кг | Объем выде- лившегося газа $V(\text{CO}_2) = V_2 - V_1$ м ³ | Атмосферное давление P , Па | Давление на- сыщенного водя- ного пара h , Па | Давление CO_2 ($P - h$), Па |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|
| | | | | |

Давление насыщенного водяного пара при температуре опыта взять из таблицы 22.

Таблица 22

Давление насыщенного водяного пара при разных условиях

| t, °C | p, Па |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| 15 | 1704,9 | 19 | 2197,0 | 23 | 2809,0 | 27 | 3565,0 |
| 16 | 1817,0 | 20 | 2337,8 | 24 | 2984,0 | 28 | 3780,0 |
| 17 | 1937,0 | 21 | 2486,0 | 25 | 3164,2 | 29 | 4000,0 |
| 18 | 2064,0 | 22 | 2644,0 | 26 | 3361,0 | 30 | 4245,2 |

Произведите математическую обработку полученных результатов эксперимента.

Рассчитайте массу выделившегося CO_2 применив для расчета уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$(P - h) \cdot V = 1000 \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot RT, \quad (9.4)$$

где $m(\text{CO}_2)$ - масса выделившегося CO_2 кг;

$M(\text{CO}_2)$ - молярная масса CO_2 , г/моль ;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К).

Рассчитайте массу CaCO_3 , содержащуюся в пробе сырьевой смеси, применив закон сохранения массы вещества к реакции разложения CaCO_3 соляной кислотой (9.3).

Рассчитайте массовую долю CaCO_3 в образце сырьевой смеси с массой m_1 :

$$\omega_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_1} \cdot 100 \% , \quad (9.5)$$

Результаты математической обработки занесите в таблицу 23.

Таблица 23

Результаты эксперимента

| Масса CO_2 , кг | Масса CaCO_3 , кг | Массовая доля CaCO_3 , % |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| | | |

Задание 2. Гашение воздушной извести

Положите в сухую фарфоровую чашку 2 – 3 кусочка воздушной извести, осторожно смочите несколькими каплями воды и наблюдайте за происходящим. Почему выделяется пар? Отметьте знак теплового эффекта протекающей реакции. Как называется этот процесс? Какое техническое название имеет образовавшееся вещество?

Добавьте в чашку 5–6 мл воды, размешайте все стеклянной палочкой, дайте осадку отстояться. Полученный известковый раствор отфильтруйте. В пробирку с фильтратом добавьте 2–3 капли фенолфталеина и отметьте его окраску. О чем она свидетельствует? Затем через раствор окрашенного фильтрата пропустите углекислый газ. Наблюдайте за помутнением раствора с последующим растворением осадка. Как при этом изменяется окраска раствора?

Напишите уравнения реакций наблюдаемых вами процессов и объясните суть происходящего. Укажите значение данных процессов в химии вяжущих веществ.

Задание 3. Схватывание и твердение строительного гипса

Навеску строительного гипса (около 2 г) поместите в фарфоровую чашку. Налейте туда столько воды, чтобы получилась тестообразная масса. Приготовленную однородную смесь перенесите в формочку, предварительно смазанную вазелином. Через 30 минут удалите затвердевшую массу из формы. Укажите механизм твердения гипса. Напишите уравнение реакции гидратации.

Задание 4. Разложение портландцемента соляной кислотой (выполнять в вытяжном шкафу)

Приготовленную лаборантом навеску портландцемента (около 1г) поместите в фарфоровую чашку, смочите минимальным количеством воды, быстро и тщательно размешайте стеклянной палочкой. Отмерьте цилиндром 15 мл концентрированной соляной кислоты и медленно прилейте кислоту к содержимому в чашке до полного исчезновения темного цвета цемента. Вылейте в чашку 100 мл горячей воды и отфильтруйте содержимое в колбу. Фильтрат используйте для дальнейших исследований.

Напишите реакции разложения клинкерных минералов цемента соляной кислотой. Какие растворимые соединения присутствуют в получившемся фильтрате и какое соединение осталось неразложившимся на дне чашки?

Задание 5. Качественные реакции обнаружения ионов Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Ca^{2+} ; Al^{3+}

Возьмите четыре пробирки и внесите в каждую по 2 мл фильтрата, полученного в опыте 4.

Обнаружение ионов Fe^{2+} .

В одну из пробирок добавьте красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте синее окрашивание. Напишите уравнение реакции обнаружения Fe^{2+} .

Обнаружение ионов Fe^{3+} .

Во вторую пробирку добавьте роданид калия $KCNS$. Наблюдайте кроваво-красное окрашивание. Напишите уравнение реакции обнаружения Fe^{3+} .

Обнаружение ионов Ca^{2+} .

В третью пробирку добавьте оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, предварительно нейтрализовав раствор гидроксидом аммония. Наблюдайте появление белого осадка. Напишите уравнение реакции.

Обнаружение ионов Al^{3+} .

В четвертой пробирке фильтрат нейтрализуйте раствором щелочи, затем добавьте 0,2 мл аскорбиновой кислоты или трилона Б и 1 мл алюминона. Появление красной окраски свидетельствует о наличии в растворе ионов Al^{3+} .

По катионам металлов, обнаруженным при выполнении опыта, запишите формулы оксидов, входящих в состав клинкера портландцемента. На основании выполненного эксперимента представьте основные оксиды, входящие в состав клинкера.

Задание 6. Коррозия цементного камня в агрессивных средах

Под коррозией цементного камня понимают его разрушение в результате взаимодействия с различными реагентами.

Получите у преподавателя вариант рабочего задания в соответствии с таблицей 24.

Таблица 24

Влияние состава среды на коррозию цементного камня

| Номер варианта | Среда | pH водной вытяжки | Вид коррозии |
|----------------|---------------------------------|-------------------|--------------|
| 1 | H ₂ O | | |
| 2 | HCl | | |
| 3 | CH ₃ COOH | | |
| 4 | H ₂ CO ₃ | | |
| 5 | H ₂ SO ₄ | | |
| 6 | NH ₄ NO ₃ | | |
| 7 | MgCl ₂ | | |

В стаканчик налейте 50 мл раствора реагента, отвечающего варианту рабочего задания. Туда же внесите взвешенные на технических весах 2 г молотого цементного камня. Тщательно перемешайте суспензию стеклянной палочкой и оставьте стоять 40 минут, периодически перемешивая.

В рабочей тетради запишите минеральный состав цементного камня и реакции гидратации минералов клинкера портландцемента.

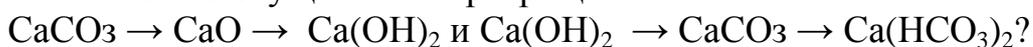
Раствор над осадком представляет собой водную вытяжку цементного камня. Через 40 минут измерьте pH раствора, не отделяя его от твердой фазы (за 2...3 минуты до измерения pH прекратите перемешивание). Изменился ли pH вытяжки по сравнению с pH исходного реагента (все реагенты, указанные в таблице 24, имеют pH < 7, pH воды ~ 7).

9.5. Выводы

1. Укажите сущность процессов, лежащих в основе твердения воздушных и гидравлических вяжущих веществ.
2. Назовите основные виды коррозии цементного камня.

Задания для самостоятельной работы

1. Как можно осуществить превращения:



Напишите уравнения реакций.

2. Приведите химическую реакцию, лежащую в основе процесса тверде-

ния строительного гипса.

3. Зная минеральный состав цементного камня, напишите возможные химические реакции между составляющими цементного камня и кислотами: соляной и угольной.

4. С какой составляющей цементного камня могут взаимодействовать $MgCl_2$ и NH_4NO_3 ? Напишите уравнения реакций.

5. 10 г технического мела прокалили при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. При этом выделилось $2120\text{ см}^3\text{ CO}_2$, измеренного при нормальных условиях. Вычислите массовую долю (%) $CaCO_3$ в меле (ответ $94,6\%$).

Работа 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

10.1. Цель работы

- Усвоить суть процессов окисления и восстановления и научиться рассчитывать коэффициенты в уравнениях реакций.
- Изучить электрохимическую активность металлов, научиться рассчитывать электродные потенциалы и овладеть методикой определения электродвижущих сил гальванических элементов.

10.2. Теоретические сведения

Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются перемещением электронов от одних частиц (восстановителей) к другим частицам (окислителям), при этом изменяются степени окисления этих частиц. Под степенью окисления понимают воображаемый заряд атома, вычисленный из предположения, что соединение состоит из ионов. Степени окисления имеют знак «+» или «-» и целочисленное значение.

Степени окисления элемента в простом веществе равны нулю. В химических соединениях более электроотрицательный элемент имеет отрицательную степень окисления, а менее электроотрицательный элемент – положительную. Алгебраическая сумма степеней окисления в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

У большинства элементов высшая степень окисления имеет положительный знак и равна номеру группы в периодической системе. Для неметаллов низшая степень окисления равна высшей минус восемь, а поэтому имеет отрицательный знак. Например, высшая степень окисления серы равна $+6$, а низшая равна: $6-8=-2$.

Обычно в соединениях степень окисления фтора равна -1 , кислорода -2 , водорода $+1$.

При контакте металла с раствором собственной соли протекают два противоположных процесса:

а) переход ионов из металла в раствор;

б) адсорбция катионов из раствора на поверхности металла.

Если в начальный момент времени скорость первого процесса больше скорости второго, поверхность металла приобретает избыточный отрицательный заряд, а прилегающий слой раствора – положительный; и наоборот, если скорость второго процесса больше скорости первого, поверхность металла заряжается положительно, а прилегающий слой раствора – отрицательно. И в том, и в другом случае между двумя заряженными слоями возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации ионов в растворе, температуры и определяется уравнением Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{n} \times \lg c_{Me^{n+}}, \quad (10.1)$$

где E_{Me^{n+}/Me^0}^0 – стандартный электродный потенциал, возникающий на границе раздела «металл – раствор» при концентрации ионов металла 1 моль/л, температуре 298 К и давлении 101 кПа (табл. 25);

n – число электронов, принимающих участие в процессе на электроде;

$c_{Me^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе.

Таблица 25

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах

| Электрод | Реакция | E^0 , В |
|------------------|-----------------------------------------------|-----------|
| Na^+/Na^0 | $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$ | - 2,71 |
| Mg^{2+}/Mg^0 | $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg^0$ | - 2,38 |
| Al^{3+}/Al^0 | $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$ | - 1,66 |
| Mn^{2+}/Mn^0 | $Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn^0$ | - 1,18 |
| Zn^{2+}/Zn^0 | $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$ | - 0,76 |
| Fe^{2+}/Fe^0 | $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$ | - 0,44 |
| Cd^{2+}/Cd^0 | $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$ | - 0,40 |
| Co^{2+}/Co^0 | $Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co^0$ | - 0,28 |
| Ni^{2+}/Ni^0 | $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$ | - 0,25 |
| Sn^{2+}/Sn^0 | $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn^0$ | - 0,14 |
| Pb^{2+}/Pb^0 | $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$ | - 0,13 |
| $H^+/1/2H_2$ | $H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$ | 0,00 |
| Cu^{2+}/Cu^0 | $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ | + 0,34 |
| Ag^+/Ag^0 | $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$ | + 0,80 |
| $NO_3^-, H^+/NO$ | $NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ | + 0,96 |

В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала все металлы можно расположить в ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений), который характеризует электрохимическую активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водной среде при стандартных условиях:

- чем ближе металл к началу ряда, т. е. чем отрицательнее значение его потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная активность его иона;
- каждый металл в ряду напряжений обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из растворов их солей;
- все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот (кроме HNO_3), стоящие правее – не обладают такой способностью.

Так как при любой окислительно-восстановительной реакции происходит переход электронов от восстановителя к окислителю, можно создать такие условия, при которых окислительная и восстановительная реакции будут протекать на разных участках поверхности. При этом электроны будут переходить от восстановителя к окислителю не непосредственно, а по проводнику электрического тока, т.е. энергия химической реакции будет превращена в электрическую энергию.

Устройства, которые применяются для преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называются гальваническими элементами (рис. 9).

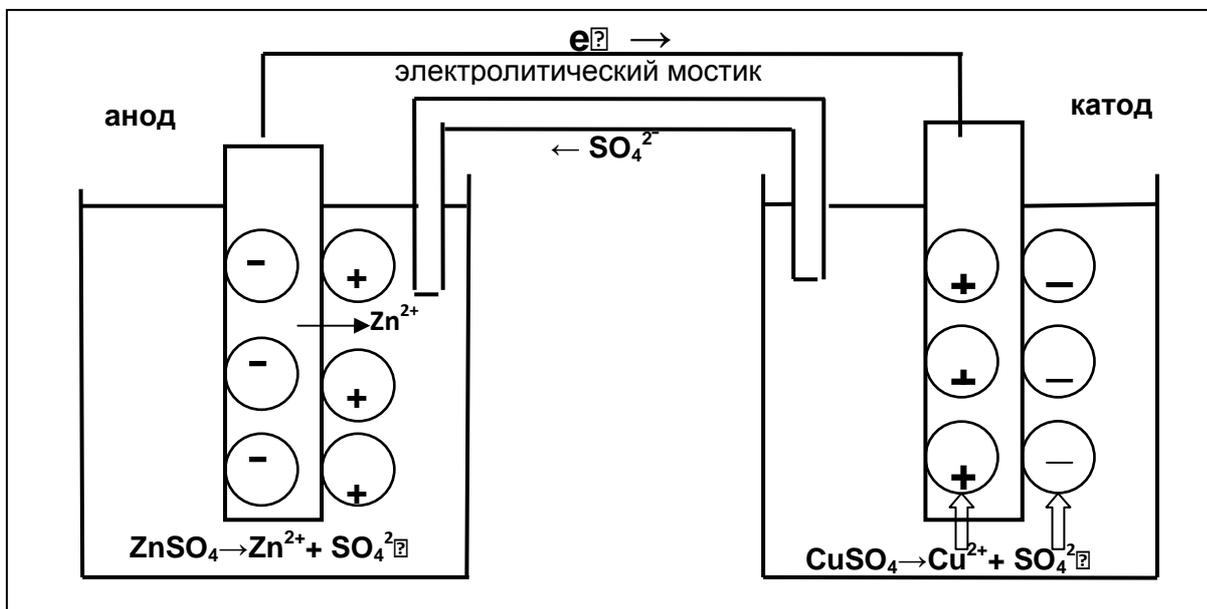


Рис. 9. Графическое изображение медно-цинкового гальванического элемента

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальвани-

ческий элемент состоит из двух металлических электродов, погруженных в раствор электролита.

Процесс окисления протекает на более активном металле, его называют анодом; процесс восстановления – на менее активном, его называют катодом. Электроны при этом переходят от анода к катоду по внешней цепи, ионы движутся от катода к аноду в растворе и через электролитический мостик.

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}},$$

где $E_{\text{к}}$ – потенциал катода; $E_{\text{а}}$ – потенциал анода.

10.3. Подготовка к работе

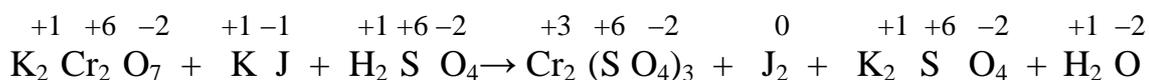
Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

- сущность понятий: степень окисления, окислитель, восстановитель, процесс окисления, процесс восстановления;
- правила определения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций;
- электродные потенциалы, механизм возникновения и факторы, влияющие на их величину;
- ряд напряжений и основные закономерности, вытекающие из него;
- гальванические элементы – химические источники электрической энергии.

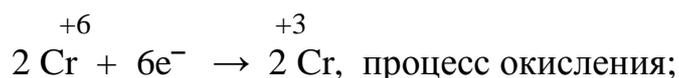
Типовые задачи

Задача 1. Правила расчёта коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций рассмотрим на примере взаимодействия дихромата калия с йодидом калия в кислой среде.

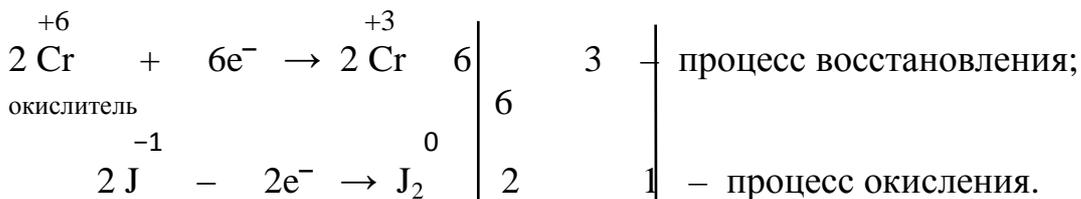
Решение. Запишем схему реакции, определим степени окисления всех элементов и подчеркнём те из них, которые изменили степени окисления:



Составим уравнения электронного баланса, в которых определим число электронов, принимаемых окислителем и отдаваемых восстановителем:

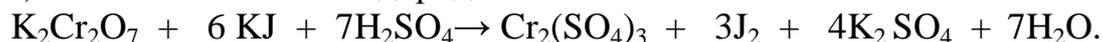


Кратное число отдаваемых и принимаемых электронов равно шести. Отсюда находим коэффициенты перед окислителем (6:2=3) и восстановителем (2:2=1) в уравнении реакции:



Уравниваем количества всех остальных атомов по закону сохранения массы веществ в следующем порядке:

- количество атомов металла, не изменивших степень окисления (слева направо);
- ионы кислотных остатков среды (справа налево);
- количество ионов водорода.



Проверку правильности определения коэффициентов осуществляют путём подсчёта атомов кислорода – их должно быть равно слева и справа (в данной реакции: $35 = 35$).

Все металлы являются восстановителями. Они сравнительно легко отдают валентные электроны, так как имеют низкое значение потенциала ионизации. Низшая степень окисления металлов равна нулю, они вступают в реакции с различными окислителями, при этом в полученных соединениях их ионы всегда имеют положительную степень окисления.

Задача 2. Гальванический элемент состоит из железного электрода, помещённого в раствор нитрата железа (II) с молярной концентрацией 0,01 моль/л и серебряного электрода, помещённого в раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 1 моль/л. Запишите схему гальванического элемента, процессы на электродах и вычислите ЭДС.

Решение. Для определения функции электрода (анод – катод) следует рассчитать величины их электродных потенциалов по уравнению Нернста (9.1):

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ В} + 0,0295 \lg 0,01 = -0,44 \text{ В} + 0,0295(-2) = -0,4695 \text{ В};$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0,059}{1} \lg c_{\text{Ag}^+} = +0,80 \text{ В} + 0,059 \lg 1,0 = +0,80 + 0,059(0) = +0,80 \text{ В}.$$

Железный электрод имеет отрицательное значение потенциала, поэтому будет выполнять функцию анода. Серебряный электрод менее активный, он будет катодом.

Схема гальванического элемента записывается следующим образом:

(анод) Fe | Fe (NO₃)₂ || Ag (NO₃) | Ag (катод),

или

(анод) Fe | Fe²⁺ || Ag⁺ | Ag (катод).

Процессы на электродах:

анод (Fe): Fe⁰ – 2e[–] → Fe²⁺; процесс окисления,

катод (Ag): 2Ag⁺ + 2e[–] → 2Ag⁰; процесс восстановления.

Реакция, в результате которой возникает электрический ток (токообразующая реакция): Fe + 2Ag (NO₃) → Fe (NO₃)₂ + 2Ag.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна

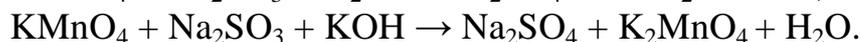
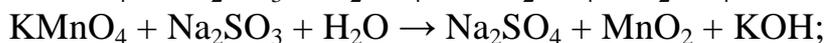
$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,80 \text{ В} - (-0,4695 \text{ В}) = 1,2695 \text{ В}.$$

10.4. Рабочее задание

Задание 1. Влияние реакции среды на окислительные свойства перманганата калия

Налейте в три пробирки 2–3 мл раствора перманганата калия KMnO₄ и добавьте в первую пробирку ~ 1 мл серной кислоты, во вторую ~ 1 мл щелочи KOH. Затем в каждую пробирку насыпьте на кончике шпателя несколько кристаллов сульфита натрия Na₂SO₃. Как изменилась окраска растворов?

В приведённых схемах окислительно-восстановительных реакций рассчитайте коэффициенты, укажите процесс (окисления или восстановления), окислитель, восстановитель:



В какой среде: кислой, нейтральной, щелочной – перманганат калия проявляет наиболее выраженные окислительные свойства?

Задание 2. Количественная характеристика электрохимической активности металлов

Для изучения возьмём два металла: активный металл цинк и неактивный металл медь. Поверхность цинкового электрода в растворе собственной соли ZnSO₄ заряжается отрицательно, так как в начальный момент времени протекает преимущественно процесс: Zn⁰ → Zn²⁺ + 2e[–].

Поверхность медного электрода в растворе CuSO₄ заряжается положительно, так как в начальный момент времени идет преимущественно адсорбция ионов Cu²⁺ на поверхности металла.

Начертите в рабочей тетради табл. 9.2 и получите у преподавателя вариант рабочего задания. По уравнению Нернста (9.1) рассчитайте значение электродного потенциала для своего варианта.

Зависимость величины и знака электродного потенциала
от природы электрода и концентрации раствора

| Вариант | Электрод | Концентрация раствора, моль/л | Электродный потенциал, В |
|---------|----------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 1 | Zn/ZnSO ₄ | 0,01 | |
| 2 | | 0,10 | |
| 3 | Cu/CuSO ₄ | 0,01 | |
| 4 | | 0,10 | |

Внесите в таблицу 26 значения электродных потенциалов всех вариантов. Укажите, от каких факторов зависит значение электродного потенциала.

У какого металла, имеющего более отрицательное или более положительное значение электродного потенциала, выше восстановительная активность?

Задание 3. Измерение ЭДС гальванического элемента

Начертите в рабочей тетради таблицу 27 и запишите значения стандартных электродных потенциалов.

Медный и цинковый электроды тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой, просушите фильтровальной бумагой и опустите в стаканы, наполненные соответственно растворами сульфата меди (0,1 моль/л) и сульфата цинка (0,1 моль/л).

Растворы соедините электролитическим мостиком, а электроды подключите к выводам измерительного прибора: катод к «+», анод – к «-». Измерьте величину ЭДС и запишите в графу «Величина ЭДС экспериментальная».

Таблица 27

ЭДС медно-цинкового гальванического элемента

| Электрод (полуэлемент) | Концентрация электролита, моль/л | Стандартный электродный потенциал, В | Величина электродного потенциала, В | Величина ЭДС | |
|------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------|-------------------|
| | | | | теоретическая | экспериментальная |
| Zn ZnSO ₄ | 0,1 | | | | |
| Cu CuSO ₄ | 0,1 | | | | |

Рассчитайте величину ЭДС (величина ЭДС теоретическая), и внесите значение в таблицу 27.

Запишите схему и процессы на электродах медно-цинкового гальванического элемента.

Сравните теоретическое и экспериментальные значения ЭДС медно-цинкового гальванического элемента.

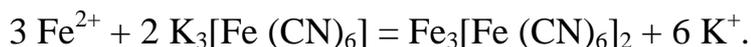
Задание 4. Действие разбавленных кислот на металлы

В две пробирки налейте по 1–2 мл разбавленной соляной, и в две – разбавленной азотной кислоты. В пробирки опустите по кусочку железа и меди. Если реакции не идут, растворы осторожно подогрейте на спиртовке.

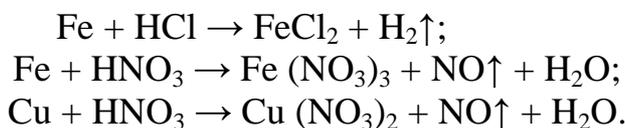
Чтобы определить степень окисления полученного в результате реакции железа, содержащее пробирок, в которые оно помещено, разделите на две части. К одной из них добавьте 1-2 капли роданида железа KCNS , который в присутствии Fe^{3+} окрашивает раствор в красный цвет:



К другой части добавьте 1-2 капли красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которая при наличии в растворе ионов Fe^{2+} образует осадок темно-синего цвета – турнбулеву синь:



Запишите схемы происходящих окислительно-восстановительных реакций и рассчитайте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления. Обратите внимание на то, какой ион является окислителем в соляной кислоте, и какой – в азотной.



Ориентируясь на значения стандартных электродных потенциалов, объясните, почему медь не растворяется в разбавленной соляной кислоте, а в азотной растворяется и почему железо растворяется в обеих кислотах.

10.5. Выводы

1. Составьте и запишите правило, по которому можно установить, какой металл будет восстановителем, а ион какого металла – окислителем в системе, содержащей две окислительно-восстановительные пары.

2. Объясните, почему водные растворы кислот и солей снижают долговечность металлических конструкций.

Задания для самостоятельной работы

1. Вычислите степени окисления всех элементов в соединениях:



2. При работе гальванического элемента, состоящего из кобальтового и оловянного электродов, помещённых в 0,1 М растворы своих солей, на аноде протекает реакция

- о 1) $\text{Sn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ о 2) $\text{Co}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$
о 3) $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^0$ о 4) $\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}^0$

Ответ подтвердите, вычислив значения электродных потенциалов, величину ЭДС и составив схему процессов на аноде и катоде. Запишите токообразующую реакцию.

3. Наибольшую величину ЭДС в стандартных условиях будет иметь гальванический элемент, составленный

- о 1) из Ag и Cu о 2) из Al и Ag о 3) из Fe и Al о 4) из Ni и Fe.

Правильность ответа подтвердите расчётом.

4. Коэффициент перед окислителем в уравнении



равен о 1) 5 о 2) 7 о 3) 2 о 4) 10.

Определите степени окисления всех веществ, участвующих в реакции, напишите уравнения процессов окисления и восстановления и рассчитайте коэффициенты в данной реакции.

Работа 11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

11.1. Цель работы

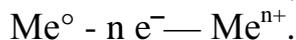
- Разобраться в сущности механизма химической и электрохимической коррозии металлов и сплавов.
- Ознакомиться с факторами, влияющими на скорость коррозии.
- Рассмотреть важнейшие методы защиты металлов от коррозии.

11.2. Теоретические сведения

Коррозией называется разрушение металлов и сплавов в результате взаимодействия их с агрессивной окружающей средой. Данный процесс протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$), причиной чего является термодинамическая неустойчивость металлов. В результате коррозии металл окисляется, окислитель окружающей среды восстанавливается.

По механизму протекания процесса различают химическую и электрохимическую коррозию. Сущность химической коррозии сводится к непосредственному взаимодействию металла с окислителем окружающей среды, в результате электроны от металла переходят к окислителю. Процесс окисления и восстановления происходит на одних и тех же участках поверхности металла. Коррозия по химическому механизму протекает в неэлектропроводящих средах: атмосфере сухих газов, растворах неэлектролитов.

Сущность электрохимической коррозии сводится к возникновению и работе коррозионных (короткозамкнутых гальванических) элементов. Следствием этого является то, что процессы окисления и восстановления идут на различных участках поверхности металла, что сопровождается движением электронов внутри металла. На анодных участках поверхности идет окисление металла:



На катодных участках поверхности в нейтральной или щелочной средах идут процессы восстановления кислорода:



В кислой среде - выделение водорода:



Коррозия по электрохимическому механизму протекает в средах, проводящих электрический ток: влажной атмосфере, почве, растворах электролитов.

На скорость коррозии влияют как внутренние факторы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, дефекты кристаллической решетки, наличие примесей и др.), так и внешние (реакция среды, наличие ионов – активаторов коррозии, агрессивных газов и др.).

Многообразные методы защиты от коррозии, по сути их действия, делятся на 4 группы:

- Легирование металлов.
- Защитные покрытия.
- Электрохимическая защита.
- Изменение свойств коррозионной среды.

11.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

• что называется коррозией? Классификация коррозионных процессов по механизму протекания, по месту протекания и по характеру разрушения поверхности металла;

- сущность химической и электрохимической коррозии;
- скорость коррозии и факторы, влияющие на нее;
- методы защиты металлов и сплавов от коррозии.

Типовая задача

Изделие из железа с примесью никеля находится во влажной среде, содержащей углекислый газ. Укажите, по какому механизму протекает коррозионный процесс, и напишите его уравнения. Каковы характерные особенности коррозии по электрохимическому механизму?

Решение. Углекислый газ взаимодействует с водой и образует слабую угольную кислоту $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, которая диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^{+} + \text{HCO}_3^{-}$. Таким образом, раствор, в котором находится изделие,

проводит электрический ток и окислителем в нем являются H^+ . Коррозия, следовательно, будет протекать по электрохимическому механизму.

Запишем схему возникшего коррозионного микроэлемента:



Железо Fe более активный металл ($E^0 Fe^{2+}/Fe^0 = -0,44$ В), он является анодом, а Ni – катодом ($E^0 Ni^{2+}/Ni^0 = -0,25$ В).

На поверхности железа (анода) происходит процесс окисления, на поверхности никеля (катада) – восстановление.

Уравнение анодного процесса (анод Fe⁰): $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$.

Уравнение катодного процесса (катод Ni⁰): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

11.4. Рабочее задание

Задание 1. Изучение механизма коррозионных процессов.

Коррозия меди в атмосфере йода

(Демонстрационно, в вытяжном шкафу)

Медную проволоку зачистите наждачной бумагой, обратите внимание на цвет и состояние поверхности до опыта. В тигель, закрепленный в штативе, поместите несколько кристалликов йода и медную проволоку, прикрепленную к крышке тигля. Нагрейте до появления газообразного йода.

Через 2–3 минуты выньте медную проволоку из тигля. Изменилась ли поверхность медной проволоки? О чем это свидетельствует?

Напишите молекулярное и электронные уравнения реакции взаимодействия Cu с I_2 , имея в виду, что на поверхности образовалась соль $Cu_2 I_2$.

По какому механизму: химическому или электрохимическому, протекает коррозия в данном случае? В чем заключается её сущность?

Коррозия при контакте двух металлов

Возьмите две канцелярские скрепки (Fe), в одной из них укрепите медную проволоку, в другой – гранулу цинка.

В две пробирки налейте примерно по 2 мл серной кислоты и добавьте несколько капель красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, опустите в одну из них скрепку с медью, в другую – скрепку с цинком. Красная кровяная соль – реактив на ионы Fe^{+2} . В присутствии этих ионов раствор окрашивается в синий цвет образующимся осадком темно-синего цвета «турнбулевой сини»:



Запишите схемы возникших коррозионных элементов. Разберите работу каждого из них. Напишите уравнения электродных процессов.

По какому механизму протекает коррозионный процесс и в чем заключается его сущность?

*Факторы, влияющие на скорость коррозии.
Влияние OH^- иона на скорость коррозии
(активаторы и ингибиторы коррозии)*

Возьмите две пробирки, налейте в них по 2 – 3 мл соляной кислоты. В одну опустите гранулу алюминия, в другую – железную скрепку. Нагрейте обе пробирки до равномерного выделения пузырьков водорода. Запишите уравнения происходящих реакций.

Затем в обе пробирки добавьте около 0,5 мл концентрированного раствора NaOH . Что происходит? Запишите наблюдения в тетрадь. Какую роль играет ион OH^- в каждом рассмотренном случае?

Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия

В две пробирки налейте примерно по 2 мл сульфата меди, в каждую из них опустите по грануле алюминия. В одну из пробирок добавьте на кончике микрошпателя кристаллический хлорид натрия. Опишите наблюдаемое. Какую роль играет ион Cl^- ?

Влияние образования коррозионного элемента на скорость коррозии цинка

В пробирку налейте 2 – 3 мл серной кислоты, поместите в нее гранулу цинка. Обратите внимание на скорость выделения водорода. Запишите уравнение проходящей реакции.

Опустите в кислоту медную проволоку, не доводя ее до соприкосновения с цинком. Выделяется ли водород на меди? Погрузите медную проволоку так, чтобы она касалась гранулы цинка. Опишите наблюдаемую картину. Объясните, почему в данном случае на меди выделяется водород, составьте схему образовавшегося коррозионного элемента и запишите уравнения электродных процессов.

Сравните интенсивность выделения водорода в первом и во втором случае. Что можно сказать о скорости коррозии цинка в обоих случаях?

*Коррозия металла в результате различного доступа кислорода
(демонстрационно)*

Зачистите стальную пластину наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой, высушите фильтровальной бумагой.

На поверхность пластины пипеткой нанесите каплю специально приготовленного раствора, содержащего хлорид-ионы (активатор коррозии) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реактив на ионы Fe^{2+}). Через 2–3 минуты добавьте каплю фенолфталеина (рис. 10).

Опишите наблюдаемую картину и объясните её, имея в виду, что окислителем является растворенный в воде кислород. Известно, что концентрация кислорода уменьшается с увеличением толщины слоя воды.

Железо легко пассивируется, поэтому чем больше концентрация кислорода у поверхности железа, тем поверхность более пассивна, то есть потенциал её имеет более положительное значение по сравнению со стандартным электродным потенциалом.

Учитывая вышесказанное, составьте схему коррозионного элемента, работающего в рассматриваемом случае, и напишите уравнения электродных процессов. Подтверждают ли экспериментальные наблюдения теоретические данные?

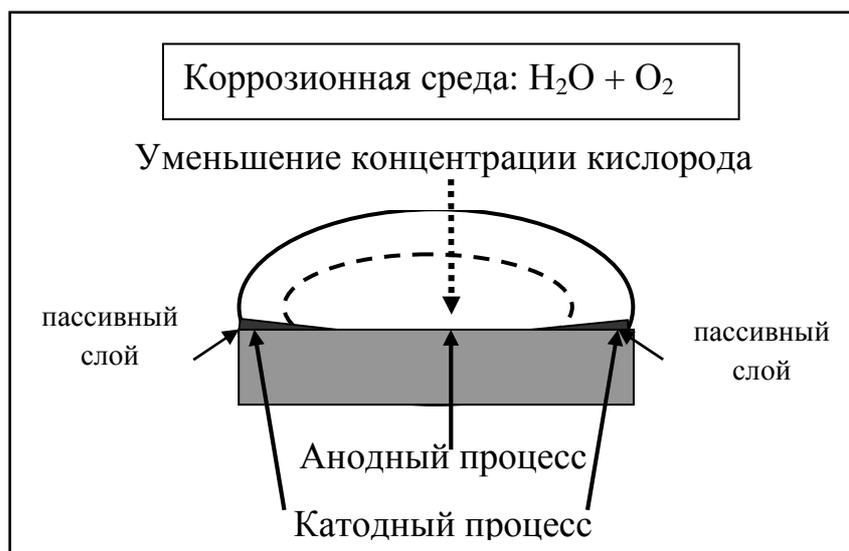


Рис. 10. Схема коррозии стальной пластинки при различном доступе кислорода

*Задание 2. Защита металлов от коррозии.
Защитные свойства металлических покрытий*

В две пробирки налейте по 2-3 мл соляной кислоты и добавьте по 2 – 3 капли $K_3[Fe(CN)_6]$ – реактив на ионы Fe^{2+} . В одну пробирку поместите пластину луженого (покрытого оловом) железа, в другую – оцинкованного железа. Предварительно края каждой пластины зачистите наждачной бумагой.

На каком образце появилось синее окрашивание? О чем это свидетельствует?

Составьте схемы коррозионных элементов и разберите их работу. Укажите, какое покрытие катодное, какое – анодное.

Какой из двух металлов будет защищать железо более длительное время при равных условиях, если покрытия не нарушены?

Действие ингибитора на коррозию железа

В три пробирки налейте примерно по 2 – 3 мл соляной кислоты, в каждую из них опустите канцелярскую скрепку (Fe). Если скорость выделения водорода невелика, пробирки нагрейте на спиртовке до равномерного выделения пузырьков газа. Затем в первую пробирку добавьте на кончике микрошпателя уротро-

пин, во вторую – 0,5–1 мл формалина, третья пробирка – контрольная. Сравните интенсивность выделения водорода в пробирках. Какова роль уротропина и формалина?

11.5. Выводы

1. Сделайте заключение о сущности коррозии по химическому и электрохимическому механизму.
2. Укажите, какие факторы влияют на скорость коррозии.
3. Перечислите основные группы методов защиты металлов от коррозии.

Задания для самостоятельной работы

1. При нарушении цинкового покрытия на железном изделии во влажном воздухе на катоде будет протекать реакция, уравнение которой имеет вид ...

- о 1) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ о 2) $Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$
о 3) $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$ о 4) $Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Напишите уравнение анодного процесса. По какому механизму протекает коррозионный процесс?

2. Для защиты медных изделий от коррозии в качестве катодного покрытия можно использовать ... о 1) Ag о 2) Ni о 3) Cr о 4) Sn

Напишите электронные уравнения процессов, происходящих при нарушении выбранного покрытия (среда кислая). По какому механизму протекает коррозионный процесс?

3. Для защиты железных изделий от коррозии в качестве анодного покрытия используют... о 1) Олово о 2) Медь о 3) Цинк о 4) Серебро

Напишите электронные уравнения процессов, происходящих при нарушении выбранного покрытия (среда кислая). Укажите механизм, по которому протекает коррозионный процесс.

Работа 12. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

12.1. Цель работы

- Познакомиться с особенностями строения и типичными свойствами некоторых классов органических соединений.
- Усвоить основные методы получения высокомолекулярных соединений.
- Получить обоснованные представления о химических свойствах полимеров и возможных направлениях их использования.

12.2. Теоретические сведения

Органические соединения – это соединения углерода, углеводороды и их производные.

Органические соединения очень многочисленны, отличаются большим многообразием превращений и имеют большее значение в жизни и хозяйственной деятельности человека (пластмассы, каучуки, химические волокна, моторное топливо, ионообменные смолы, смазочные масла, красители, лекарственные препараты, моющие вещества и т.д.).

Связи в органических соединениях ковалентные, преимущественно неполярные, поэтому для них характерна летучесть и низкая температура кристаллизации. Органические соединения могут иметь линейное, разветвленное и циклическое строение. Атомы углерода образуют между собой одинарные (σ), двойные и тройные (π) связи.

Эти особенности химической природы углерода, важнейшего элемента органических соединений, обуславливают многочисленность и большое разнообразие углеводородов и их производных.

Фундаментальная теория органической химии – теория химического строения А.М. Бутлерова, сущность которой заключается в следующем.

1. Все химические соединения имеют определенный порядок связи атомов в молекуле, т.е. строение. Атомы соединены друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью. Углерод в органических соединениях практически всегда четырехвалентен.

2. Свойства вещества определяются качественным, количественным составом, строением. Это положение теории доказывает явление изометрии. Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение, а потому и разные свойства.

3. Изучая физические и химические свойства вещества, можно познать его строение и, наоборот, зная строение вещества, можно многое сказать о его свойствах.

4. Химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомов молекулы. При этом наиболее сильное влияние атомов наблюдается в том случае, если они связаны непосредственно.

Теория химического строения А.М. Бутлерова позволила не только систематизировать накопленный многими исследователями материал, но и понять тесную связь между строением и свойствами вещества, целенаправленно проводить синтез новых веществ и предвидеть результаты многих проводимых исследований.

По *строению основной цепи* органические соединения делятся на ряды, представленные на рисунке 11.

Представители одного гомологического ряда, отличающиеся друг от друга на различное число групп CH_2 (гомологическая разница) и характеризующиеся похожими свойствами, называются гомологами.

При замене в молекуле углеводорода одного или нескольких атомов водорода на определенные группы атомов (функциональные группы) образуются различные классы органических соединений. Функциональные группы и обуславливают важнейшие химические свойства органических соединений.

Молекула органического соединения может быть представлена двумя фрагментами:

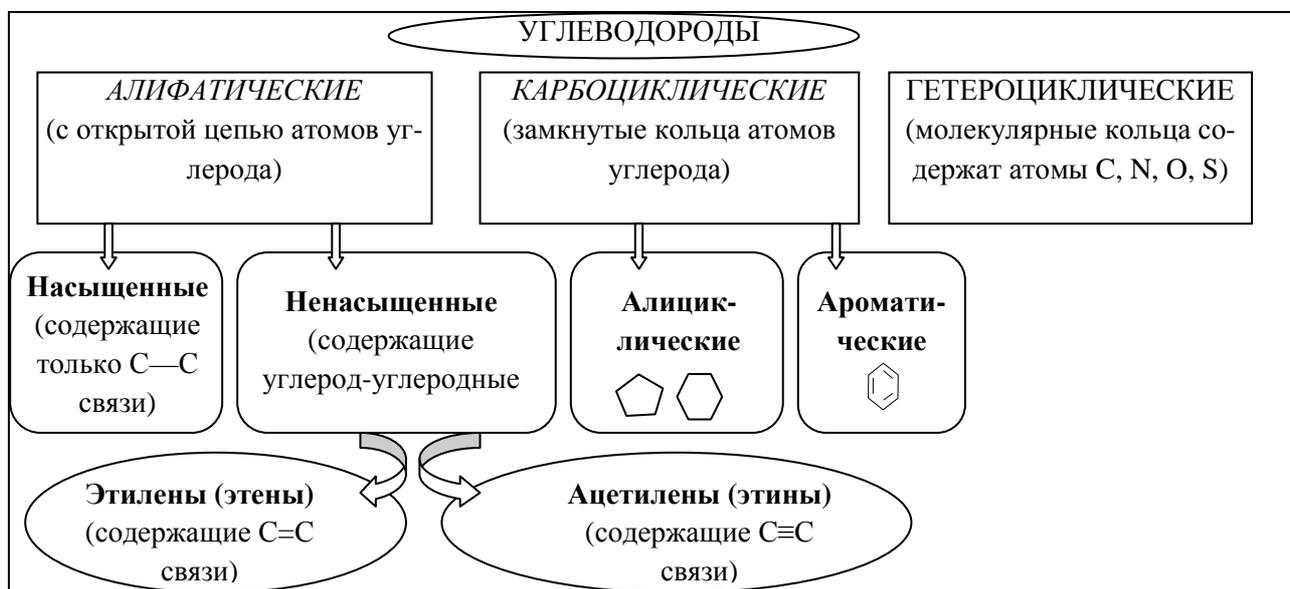
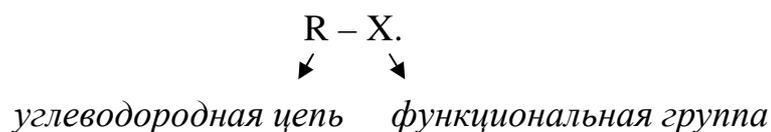


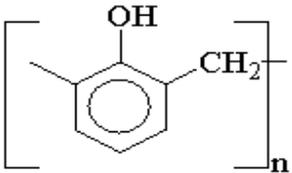
Рис. 11. Классификация органических соединений по строению основной цепи

Важнейшие классы органических соединений представлены в таблице 28.

Таблица 28

Классы органических соединений

| Классы органических Соединений | Функциональные группа | Примеры соединений |
|--------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Углеводороды | $\text{R} - \text{H}$ | $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ <i>этан</i> |
| Галогенопроизводные | $\text{R} - \text{Hal}$ | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ <i>винилхлорид</i> |
| Спирты | $\text{R} - \text{OH}$ | $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ <i>этиловый спирт</i> |
| Альдегиды | $\text{R} - \text{C OH}$ | $\text{CH}_3 - \text{COH}$ <i>ацетальдегид</i> |
| Карбоновые кислоты | $\text{R} - \text{COOH}$ | $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ <i>уксусная кислота</i> |
| Нитросоединения | $\text{R} - \text{NO}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2$ <i>нитробензол</i> |
| Амины | $\text{R} - \text{NH}_2$ | $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ <i>метиламин</i> |
| Металлорганические Соединения | $\text{R} - \text{Me}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{Pb}$ <i>тетраэтилсвинец</i> |

| Название полимера | Реакция получения полимера |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Полипропилен | $n \text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>пропилен</i> |
| Поливинилхлорид | $n \text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>винилхлорид</i> |
| Полистирол | $n \text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>винилбензол</i> |
| Поливинилацетат | $n \text{CH}_2 = \underset{\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>метилловый эфир метакриловой кислоты</i> |
| Полиакрилонитрил | $n \text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>акрилонитрил</i> |
| Полиметилметакрилат (оргстекло) | $n \text{CH}_2 = \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \right)_n$ <i>метилметакрилат</i> |
| Полибутадиен | $n \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow$ <i>бутадиен - 1,3</i> $\rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \right)_n$ |
| <i>Полимеры, получаемые методом поликонденсации</i> | |
| Фенолформальдегидная смола | $n \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + n \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow$ <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> <i>фенол</i> формальдегид </div> <div style="font-size: 2em; margin-right: 10px;">→</div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> $+ \text{H}_2\text{O}$ |
| Капрон | $n \text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH} \rightarrow$ <i>аминокапроновая кислота</i> $\rightarrow \left[-(\text{CH}_2)_5 - \text{CO} - \text{NH} - \right]_n + \text{H}_2\text{O}$ |

12.3. Подготовка к работе

Изучите следующие теоретические вопросы:

- электронное строение углерода, его валентные состояния и характеристика связей;
- строение органических соединений, классификация, сущность понятий: изомеры, гомологи, радикалы, функциональные группы;
- основные источники органических соединений и роль органических соединений в жизни и практической деятельности человека;
- высокомолекулярные органические соединения и их принципиальные отличия от низкомолекулярных органических соединений;
- основные методы получения полимеров, сущность понятий: мономер, олигомер, полимер, степень полимеризации.
- свойства полимеров и основные направления их практического использования.

12.4. Рабочее задание

Задание 1. Получение углеводородов простой перегонкой нефти (опыт выполняется демонстрационно)

Углеводороды – самые распространённые в природе органические соединения, они же являются основой и источником получения других классов соединений.

Сырьем для получения углеводородов является природное ископаемое топливо – газ, нефть, уголь.

В перегонную колбу дистилляционной установки (рис. 12) налейте до половины ее объема нефти, бросьте несколько керамических кусочков (для равномерного кипения), плотно закройте колбу пробкой с термометром (шкала до 350 °С), проверьте плотность соединения частей установки. Затем пустите воду в рубашку охлаждения холодильника и включите колбонагреватель.

По мере нагревания нефти начнётся постепенное испарение углеводородов и их конденсация в холодильнике (перегонка).

В ходе перегонки следите за равномерностью кипения смеси, за показаниями термометра и за поступлением отгона в приёмник.

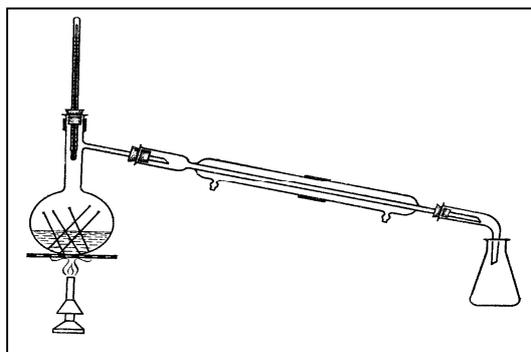


Рис. 12. Установка для простой перегонки

Отберите следующие *фракции дистиллята*:

| | | |
|--------------------------------------|---------|---|
| I – t = (70-120) °С (газолин) | бензин | } |
| II – t = (120-180) °С (лигроин) | | |
| III – t = (180-200) °С (уайт-спирит) | керосин | |
| IV – t = (200-250) °С (газойль) | | |

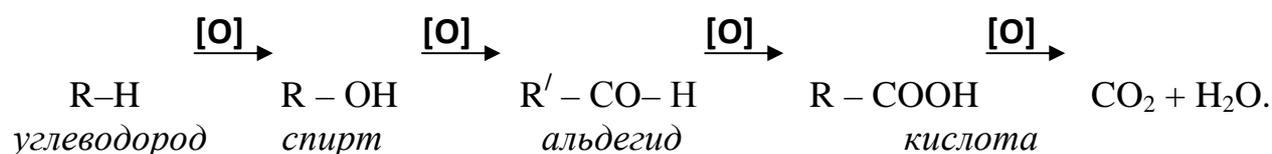
Укажите состав нефти (объемные проценты фракций) и назначение полученных при перегонке продуктов.

Задание 2. Окисление органических соединений

Практически все органические соединения горят, образуя углекислый газ, воду и выделяя при этом большое количество тепла. С помощью этой реакции можно отличить органическое вещество от неорганического. На практике это свойство органических соединений используется для получения энергии, углеводороды – прекрасное моторное топливо.

Горение – это жесткое окисление. Но если реакцию проводить в мягких условиях, используя различные окислители, давление, катализаторы, то можно получить промежуточные продукты окисления, которые нашли широкое применение в практической деятельности человека.

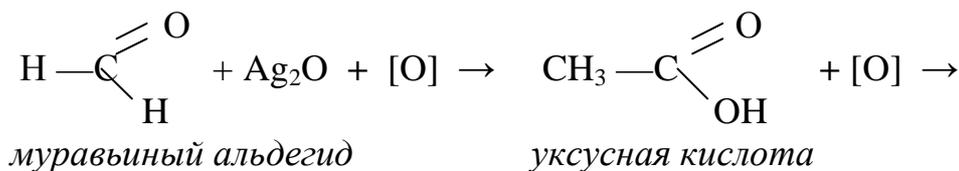
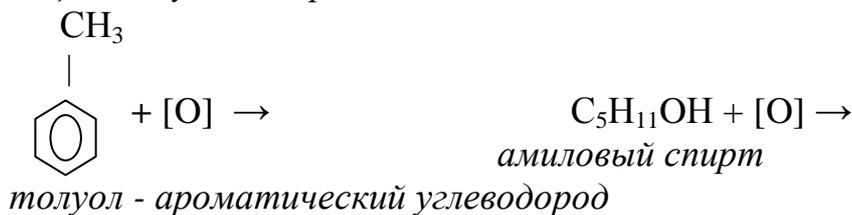
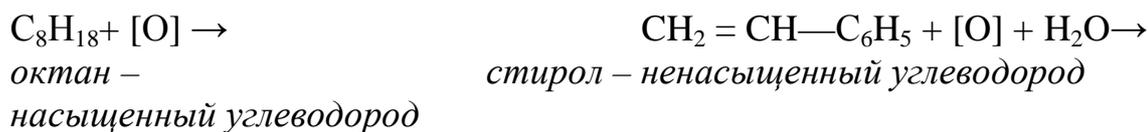
Общую схему окисления углеводородов можно представить в следующем виде (где [O] – окислитель):



Поставьте в штатив 6 пробирок и налейте по ~ 1 мл в первую октана, во вторую – стирола, в третью – толуола, в четвертую – изоамилового спирта, в пятую – формальдегида, в шестую – уксусной кислоты.

Добавьте к октану, стиrolу, толуолу и уксусной кислоте раствор $KMnO_4$, к изоамиловому спирту – раствор $K_2Cr_2O_7$, к формальдегиду – раствор Ag_2O в NH_4OH . В пробирки с толуолом и спиртом прибавьте по несколько капель концентрированной серной кислоты для усиления окислительных свойств $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$.

Отметьте наблюдаемые явления в каждой пробирке и закончите уравнения реакций, записав их в рабочую тетрадь.



Сделайте выводы об отношении различных соединений к окислителям, их устойчивости и распространении в природе.

Задание 3. Получение высокомолекулярных соединений (полимеров)

Феноло-формальдегидный полимер получают реакцией поликонденсации фенола с формальдегидом.

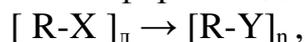
В круглодонную колбу поместите 4 г кристаллического фенола и 10 мл концентрированного раствора аммиака, а затем прилейте 3 мл 40-% го раствора формальдегида. К колбе присоедините обратный холодильник и нагревайте смесь на плитке с закрытым обогревом в течение 20 мин. По мере нагревания жидкость становится мутной и из нее выделяется светло-желтая смола.

Отсоедините остывшую колбу от холодильника. Мутную воду слейте. Смолу с помощью палочки перенесите в фарфоровую чашку, промойте водой и нагрейте на плитке. При этом получится нерастворимый неплавкий полимер – резит.

Задание 4. Химические свойства полимеров

Химические реакции полимеров, в основном, мало отличаются от реакций низкомолекулярных органических веществ и обуславливаются присутствием в них определенных функциональных групп. Однако на характер этих реакций оказывают влияние величина и строение полимерных молекул.

Химические превращения могут быть двух видов: полимераналогичные (реакции звеньев цепи) – без изменения формы и длины макромолекулы



макромолекулярные – изменяется степень полимеризации, а иногда и структура основной цепи полимера.

Типичным примером таких реакций являются реакции отверждения термопластичных полимеров за счет взаимодействия функциональных групп их

молекул, например превращение резолы в резит при получении фенолформальдегидной смолы. «Сшивание» макромолекул может быть достигнуто с помощью отвердителей – веществ, вступающих в реакцию с функциональными группами макромолекул. Например, макромолекулы полиизопрена объединяются с помощью серы в новые макромолекулы сетчатой структуры за счет разрыва π -связей (рис. 13). Этот процесс называется вулканизацией.

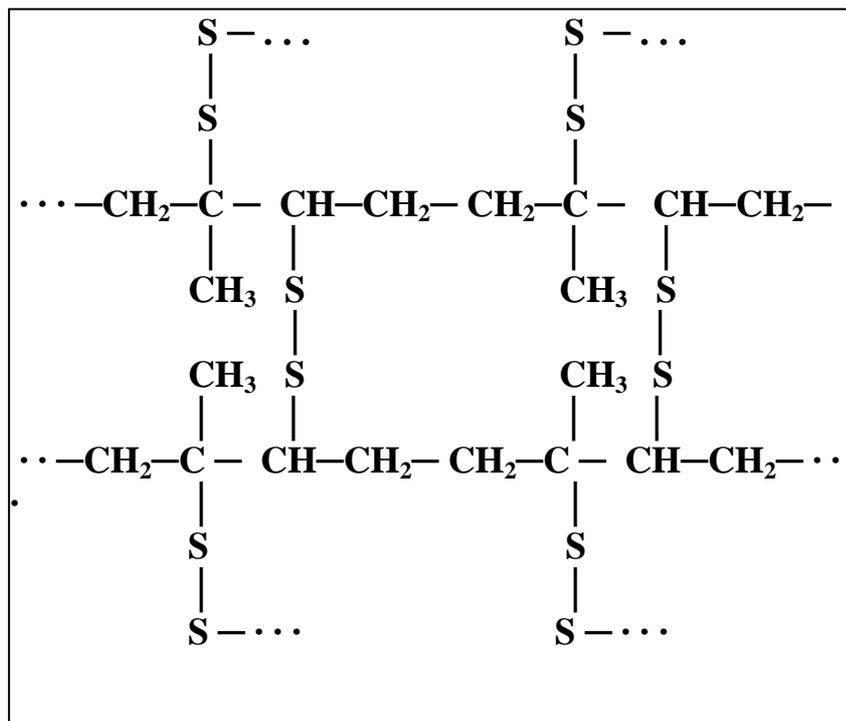


Рис. 13. Схема строения вулканизированного полиизопрена

Полимераналогичные превращения открывают большие возможности для химической модификации полимеров и получения новых полимерных материалов.

Большинство макромолекулярных реакций ведёт к образованию пространственных структур с одновременным возрастанием молекулярной массы полимера (вулканизация каучуков, отверждение смол и др.) или разрушению (деструкции) полимерной цепи. Деструкция может быть вредным процессом, с которым надо бороться («старение» полимеров), или полезным – получение мономеров из природных полимеров, установление структуры полимера.

Реакция каучуков

Мелкие кусочки каучуков разных марок поместите в пробирки и залейте одни бромной водой, а другие раствором перманганата калия.

Некоторое время энергично встряхивайте пробирки и отметьте происходящие в них изменения.

Как это можно объяснить? Запишите уравнения происходящих реакций и определите их тип.

Деполимеризация полиметилметакрилата

В процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов в зависимости от характера воздействующих факторов, а также в процессе переработки полимеров происходит их разрушение – деструкция. Это необходимо учитывать при использовании полимерных материалов в строительстве, когда они подвергаются различным воздействиям.

Соберите установку, изображенную на рис. 14.

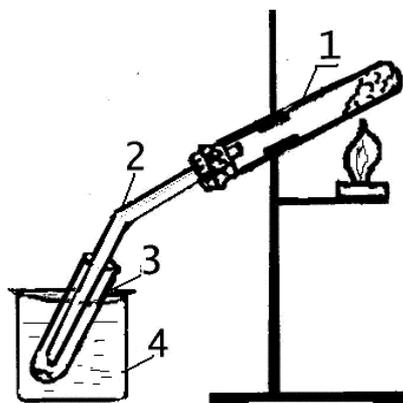


Рис. 14. Установка для получения метилметакрилата:

- 1 – реакционная пробирка; 2 – газоотводная трубка;
3 – пробирка-приемник; 4 – стакан с водой и льдом

В пробирку насыпьте до 1/2 ее объема стружку полиметилметакрилата (органическое стекло, плексиглас) уплотните ее так, чтобы она занимала 1/3 объема пробирки. При нагревании происходит разложение примера и в пробирке-приемнике собирается мономер метилметакрилат светло-желтого цвета.

Напишите уравнение реакции термической деструкции полиметилметакрилата. Докажите непредельность полученного мономера, проведя качественные реакции на двойную связь. Для этого в две пробирки налейте ~ по 1 мл метилметакрилата. В одну из них налейте такой же объем бромной воды, в другую – несколько капель раствора KMnO_4 .

Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения соответствующих реакций. Все химические соединения имеют определенный порядок связи атомов в молекуле, т.е. строение. Атомы соединены друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью. Углерод в органических соединениях практически всегда четырехвалентен.

12.5. Выводы

1 . Опишите природные источники углеводородов, основной метод переработки нефти и использование получаемых при этом продуктов.

2. Напишите, какая реакция практически всех органических соединений является важнейшей, укажите ее значение и практическое применение.

3. Запишите основные методы получения высокомолекулярных соединений и укажите их принципиальные различия.

4. Сформулируйте и запишите понятие типичных реакций полимеров, укажите их значение и практическое использование.

Задания для самостоятельной работы

1. Представьте структурные формулы изомеров и ближайших гомологов соединения с валовой формулой C_8H_{18} (октан).

2. Какие продукты могут образоваться при крекинге (термическом разложении) пентана (C_5H_{12})?

3. Представьте схему последовательного окисления метана (CH_4) и назовите образующиеся при этом вещества.

4. Напишите уравнения реакций полимеризации пропилена, бутадиена-1,3 и сополимеризации стирола и этилена.

5. Приведите уравнения реакций образования полиэфиров и полиолеидов. К какому классу относятся белки, целлюлоза, крахмал и какие низкомолекулярные вещества являются их мономерами?

6. Какие реакции полимеров называются макрореакциями? К какому типу реакций относится вулканизация каучука и каково ее назначение? Иллюстрируйте ответ соответствующими реакциями.

7. Напишите уравнение реакций образования бутадиенового каучука, сульфирования полистирола и гидролиза полиметилметакрилата. Укажите тип реакций.

Работа 13. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

13.1. Цель работы

- Ознакомиться с качественными реакциями обнаружения катионов и анионов.
- Научиться вести расчеты и готовить растворы заданной концентрации.
- Овладеть техникой титриметрического анализа.

13.2. Теоретические сведения

Закономерности, в соответствии с которыми проводятся исследования качественного и количественного состава веществ, композиционных материалов и других объектов, изучаются аналитической химией.

Основанием для проведения исследования является наличие аналитического сигнала, т.е. функциональной зависимости того или иного измеряемого свойства вещества от его содержания в анализируемом объекте. В качествен-

ном анализе только фиксируется наличие аналитического сигнала, в количественном анализе измеряется его интенсивность.

Неорганический качественный анализ в водных растворах основан на ионных реакциях и позволяет обнаруживать элементы в форме катионов или анионов по их специфическим аналитическим сигналам.

В ходе реакций образуются труднорастворимые соединения, окрашенные комплексные соединения, происходит окисление или восстановление с изменением цвета раствора (табл. 30).

Таблица 30

Качественные химические реакции обнаружения некоторых катионов и анионов

| Ион, вещество | Реактив | Реакция | Наблюдаемое явление |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Fe^{2+} | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ красная кровяная соль | $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 6\text{K}^+$ | Синее окрашивание |
| Fe^{3+} | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ жёлтая кровяная соль | $2\text{Fe}^{2+} + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 6\text{K}^+$ | Синее окрашивание |
| Fe^{3+} | NH_4CNS роданид аммония | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_4\text{CNS} \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{NH}_4^+$ | Красное окрашивание |
| Ca^{2+} | $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{Ca}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow + 2\text{NH}_4^+$ | Белый осадок |
| Ba^{2+} | H_2SO_4 | $\text{Ba}^{2+} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{H}^+$ | Белый осадок |
| Cu^{2+} | NH_4OH | $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | Ярко-синее окрашивание |
| Pb^{2+} | KJ | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{KJ} \rightarrow \text{PbJ}_2\downarrow + 2\text{K}^+$ | Жёлтый осадок |
| $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ | H_2S | $\text{Ca}^{2+}(\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}) + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+$ | Осадок |
| NH_4^+ | NaOH | $\text{NH}_4^+ + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$ | Выделение аммиака |
| $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ | Щелочная среда | $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ | От зелёной к жёлтой окраске |
| CO_3^{2-} | HCl | $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ | Выделение газа |
| SO_4^{2-} | BaCl_2 | $\text{SO}_4^{2-} + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{Cl}^-$ | Белый осадок |
| NO_3^- | Дифениламин | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \xrightarrow{[\text{O}]} (\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ | Синее окрашивание |
| PO_4^{3-} | Магнезиальная смесь | $\text{PO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow$ | Белый осадок |

Основной операцией в титриметрическом анализе является титрование, которое заключается в прибавлении из бюретки по каплям одного раствора к предварительно точно отмеренному объёму второго раствора. Концентрация одного раствора точно (до 0,0001 моль/л) известна, он называется рабочим, стандартным или титрованным. Второй раствор – исследуемый, его концентрация определяется в ходе анализа (рис. 15).

Титриметрический метод исследования состоит в точном измерении объёмов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию.

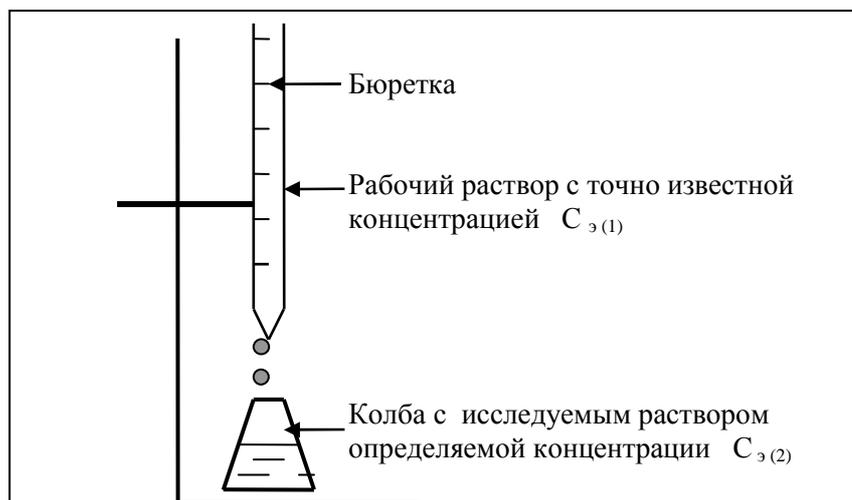


Рис. 15. Схема установки для проведения титриметрического анализа

Титрование ведется до точки эквивалентности, когда количества реагирующих веществ станут эквивалентны:

$$V_{Э(\text{исследуемого раствора})} = V_{Э(\text{рабочего раствора})}.$$

Для расчёта результата анализа в титриметрии используется основная формула

$$c_{Э(1)} \cdot V_1 = c_{Э(2)} \cdot V_2, \quad (13.1)$$

где $c_{Э(1)}$ и V_1 – молярная концентрация эквивалента (моль/л) и объём рабочего раствора (мл), пошедшего на титрование;

$c_{Э(2)}$ и V_2 – молярная концентрация эквивалента (моль/л) и объём исследуемого раствора (мл), взятого для титрования.

Молярная концентрация эквивалента

$$C_{Э} = \frac{m_2}{M_{Э} \cdot V_{\text{раствора (л)}}}, \text{ моль/л}, \quad (13.2)$$

где m_2 – масса растворённого вещества;

V – объём раствора, л;

$M_{Э}$ – молярная масса эквивалента растворённого вещества, вычисляется по формуле $M_{Э} = f \cdot M$.

Коэффициент f равен числу эквивалентов, содержащихся в 1 моль вещества или, что то же самое, обратной величине числа химических связей $M_{\text{Э}} = (M) : (n)$.

Например: $M(\text{HCl}) = M_{\text{Э}}(\text{HCl})$; $M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 M(\text{H}_2\text{SO}_4)$; $M(\text{KOH}) = M_{\text{Э}}(\text{KOH})$;
 $M_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1/2 M(\text{K}_2\text{SO}_4)$; $M_{\text{Э}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 1/2 M(\text{Ba}(\text{OH})_2)$;
 $M_{\text{Э}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6 M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$.

Между молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента существует соотношение

$$C_{\text{Э}} = n \cdot C_M \quad \text{или} \quad C_{\text{Э}} = \frac{1}{f} \cdot C_M. \quad (13.3)$$

Точка эквивалентности фиксируется с помощью кислотно-основных индикаторов, например фенолфталеина, метилоранжа, окраска которых зависит от pH среды. В основе метода нейтрализации лежит реакция $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. В момент окончания титрования число эквивалентов кислоты равно числу эквивалентов щёлочи.

$$V_{\text{Э(кислоты)}} = V_{\text{Э(щёлочи)}},$$

$$C_{\text{Э(кислоты)}} \cdot V_{\text{(кислоты)}} = C_{\text{Э(щёлочи)}} \cdot V_{\text{(щёлочи)}} \quad (13.4)$$

13.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовых задач:

- качественные химические реакции обнаружения некоторых катионов и анионов (см. табл. 30);
- способы выражения концентрации растворов (массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента);
- сущность титриметрического анализа и расчёт результатов анализа.

Типовые задачи

Задача 1. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора NaOH, если на титрование 10 мл его до точки эквивалентности потребовалось 7,8 мл раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Решение. В соответствии с правилом эквивалентности

$$c_{\text{Э}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c_{\text{Э}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$0,1 \text{ моль/л} \cdot 7,8 \text{ мл} = c_{\text{Э}}(\text{NaOH}) \cdot 10 \text{ мл}, \quad ==>$$

$$c_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = (0,1 \text{ моль/л} \cdot 7,8 \text{ мл}) : 10 \text{ мл} = 0,078 \text{ моль/л}.$$

Задача 2. Вычислите массу серной кислоты, которая содержится в 20 мл раствора, на титрование которого израсходовано 10 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.

Решение. Вычислим молярную концентрацию эквивалента серной кислоты:

$$c_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_{\text{э}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}),$$

$$c_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 20 \text{ мл} = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}, \implies$$

$$c_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,05 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}) : 20 \text{ мл} = 0,025 \text{ моль/л}.$$

Из определения «молярная концентрация эквивалента» следует:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) (\text{л}) \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Молярная масса эквивалента кислоты

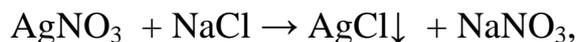
$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} (98 \text{ г/моль}) = 49 \text{ г/моль}.$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025 \text{ моль/л} \cdot 0,02 \text{ л} \cdot 49 \text{ г/моль} = 0,0245 \text{ г}.$$

Задача 3. Масса осадка, образующегося при сливании 100 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,1 моль/л и 50 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,2 моль/л, равна ____ грамма(ов)

- о 1) 0,143 о 2) 3,4 о 3) 1,7 о 4) 1,43

Решение. Уравнение реакции, протекающей при сливании растворов



свидетельствует, что в реакцию вступают равные числа моль веществ, для которых:

$$M_{\text{э}} = M \text{ и } c_{\text{э}} = c_M, \implies$$

$$v_{\text{э}}(\text{AgCl}) = v_{\text{э}}(\text{NaCl}) = v_{\text{э}}(\text{AgNO}_3);$$

$$v_{\text{э}}(\text{AgCl}) = 0,1 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 0,01 \text{ моль}.$$

Масса образовавшегося осадка

$$m(\text{AgCl}) = M_{\text{э}}(\text{AgCl}) \cdot v_{\text{э}}(\text{AgCl});$$

$$m(\text{AgCl}) = 143 \text{ г/моль} \cdot 0,01 \text{ моль} = 1,43 \text{ г}.$$

Задача 4. Вычислите объём исходного раствора соляной кислоты плотностью 1,024 г/см³ с массовой долей HCl, равной 5 %, который необходимо взять для приготовления 100 мл раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л.

Решение. Масса растворённой кислоты составит:

$$m(\text{HCl}) = C_{\text{э}} \cdot M_{\text{э}} \cdot V = 0,0500 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,1825 \text{ г}.$$

Следовательно, 0,1825 г HCl должно содержаться в определённом объёме исходной кислоты, концентрация которого выражена в массовых долях:

$$\omega = \frac{m_{\text{растворённого вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} \cdot 100 \%, \quad (13.5)$$

где ω – массовая доля растворённого вещества, %;

m_1 – масса растворителя, г;

m_2 – масса растворённого вещества, г.

Вычислим массу раствора исходной кислоты по (13.5)

$$m_{\text{раствора HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\omega} \cdot 100\% = \frac{0.11825}{5\%} \cdot 100\% = 3.65 \text{ г.}$$

Объём исходного раствора кислоты находим следующим образом:

$$V_{\text{кислоты}} = \frac{m}{\rho} = \frac{3.65 \text{ г}}{1.024 \text{ г/см}^3} = 3.57 \text{ см}^3 = 3.57 \text{ мл,}$$

где V – объём раствора, мл;
 m – масса раствора, г;
 ρ – плотность раствора, г/см³.

13.4. Рабочее задание

Задание 1. Качественные реакции обнаружения ионов

Начертите в рабочей тетради таблицу 31 и получите вариант задания.

Таблица 31

Варианты рабочего задания для проведения качественных реакций обнаружения ионов

| Вариант | Обнаруживаемый ион | Вещество, содержащее анализируемый ион | Реактив | Аналитический сигнал |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1 | Fe ²⁺ | FeSO ₄ | K ₃ [Fe(CN) ₆] | |
| 2 | Fe ³⁺ | FeCl ₃ | K ₄ [Fe(CN) ₆] | |
| 3 | Fe ³⁺ | FeCl ₃ | NH ₄ CNS | |
| 4 | Ca ²⁺ | CaCl ₂ | (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ | |
| 5 | Ba ²⁺ | BaCl ₂ | H ₂ SO ₄ | |
| 6 | Cu ²⁺ | CuSO ₄ | NH ₄ OH | |
| 7 | Pb ²⁺ | Pb(NO ₃) ₂ | KJ | |
| 8 | NH ₄ ⁺ | NH ₄ Cl | NaOH | |
| 9 | Cr ³⁺ → Cr ⁶⁺ | Cr ₂ (SO ₄) ₃ | KOH + Br ₂ | |
| 10 | CO ₃ ²⁻ | Na ₂ CO ₃ | HCl | |
| 11 | SO ₄ ²⁻ | Na ₂ SO ₄ | BaCl ₂ | |
| 12 | NO ₃ ⁻ | KNO ₃ | (C ₆ H ₅) ₂ -NH + H ⁺ | |
| 13 | PO ₄ ³⁻ | Na ₃ PO ₄ | MgCl ₂ + NH ₄ OH | |

Для проведения качественных реакций к 1-2 мл раствора вещества, содержащего анализируемый ион, добавьте такой же объём реактива на этот ион.

Отметьте наблюдаемое явление (образование осадков, окрашенных комплексных соединений, окисление или восстановление с изменением цвета раствора, выделение газа и т.д.) – аналитический сигнал.

Каждый студент, выполняющий определённый вариант, записывает уравнение реакции на доске и уточняет вид аналитического сигнала. Все студенты записывают все реакции в рабочую тетрадь, вид аналитического сигнала вносят в таблицу 32.

Задание 2. Приготовление раствора кислоты

Методы приготовления растворов с точно известной концентрацией:

- растворением в мерной колбе содержимого «фиксанала» (запаянной стеклянной ампулы, содержащей (как правило) точно 0,1000 моль эквивалента вещества);
- из более концентрированного раствора готовят раствор приблизительно концентрации, а его точную концентрацию устанавливают титрованием;
- растворением в мерной колбе, взвешенной на аналитических весах точно рассчитанной навески.

Получите у преподавателя вариант рабочего задания в соответствии с таблицей 32.

Таблица 32

Варианты рабочего задания по приготовлению раствора кислоты

| Вариант | Характеристики исходного раствора кислоты | | | Характеристики приготавливаемого раствора | |
|---------|-------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|
| | Формула | Плотность ρ , г/см ³ | Массовая доля ω , % | Объём раствора, мл | Молярная концентрация эквивалента |
| 1 | | | | | 0,0350 |
| 2 | | | | | 0,0400 |
| 3 | | | | | 0,0450 |
| 4 | | | | | 0,0500 |
| 5 | | | | | 0,0550 |
| 6 | | | | | 0,0600 |

Запишите в рабочую тетрадь вариант рабочего задания, проставив вместо многоточия соответствующие данные.

Приготовить... мл ... кислоты с молярной концентрацией (эквивалента) ... моль/л из исходного раствора плотностью ... г/см³ и массовой долей ... %.

Объём раствора исходной кислоты рассчитайте аналогично задаче 4.

Рассчитанный объём кислоты отмерьте мерной пробиркой и вылейте в мерную колбу. Колбу заполните водой точно до метки и тщательно перемешайте. Полученный таким образом раствор будет иметь приблизительно заданную концентрацию.

Задание 3. Установление точной концентрации приготовленного раствора

Начертите в рабочей тетради таблицу 34 и внесите в нее данные по исходному раствору кислоты.

Бюретку промойте приготовленным раствором кислоты и затем заполните им бюретку доверху. Проследите за тем, чтобы в «носике» бюретки не было пузырьков воздуха. Избыток раствора слейте и установите уровень жидкости в растворе на нулевом делении, чтобы нижняя граница мениска касалась нулевой отметки. При каждом последующем титровании устанавливайте уровень кислоты на любом целом делении бюретки.

Пипетку дважды промойте рабочим раствором NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л, отберите 10 мл его, перенесите в чистую колбу для титрования и добавьте 3-4 капли фенолфталеина.

Затем по каплям, постоянно перемешивая раствор NaOH, приливайте кислоту из бюретки в колбу до исчезновения розовой окраски. В этот момент среда становится нейтральной, так как количество кислоты эквивалентно количеству щёлочи. Сделайте отсчёт по бюретке и запишите в таблице 33 объём кислоты, пошедший на титрование.

Таблица 33

Данные по приготовлению и определению точной концентрации раствора кислоты

| Исходный раствор | | Результаты титрования | | | Концентрация раствора кислоты | |
|------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| ω , % | Объём для приготовления раствора $V_{\text{(кислоты)}}$, мл | Объём раствора NaOH, взятый для титрования $V_{\text{(щёлочн.)}}$, мл | Объём раствора HCl, пошедший на титрование $V_{\text{(кислоты)}}$, мл | Средний объём раствора HCl, пошедший на титрование $V_{\text{средний (кислоты)}}$, мл | по варианту задания | фактически полученная |
| | | | V_1 | | | |
| | | | V_2 | | | |
| | | | V_3 | | | |

Оттитрованный раствор вылейте, колбу промойте водой, и все операции титрования повторите с тем же раствором кислоты, отмерив пипеткой ещё точно 10 мл. Если при повторном титровании разность в объёме кислоты, пошедшей на титрование, не превышает 0,1 мл, то для расчёта $V_{\text{средний (кислоты)}}$ возьмите среднее арифметическое двух значений. При бóльшем расхождении титрование проведите еще раз.

Точную концентрацию кислоты (четыре знака после запятой) рассчитайте по формуле, аналогичной (13.3):

$$C_{э(кислоты)} \cdot V_{средний(кислоты)} = C_{э(щелочи)} \cdot V_{(щелочи)},$$

где $C_{э(кислоты)}$ – определяемая в анализе молярная концентрация эквивалента раствора кислоты, моль/л;

$V_{средний(кислоты)}$ – средний объём раствора кислоты, пошедший на титрование, мл;

$C_{э(щелочи)}$ – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора щелочи, равная 0,0500 моль/л;

$V_{(щелочи)}$ – объём раствора щёлочи, взятый для титрования, 10 мл.

Результаты расчёта внесите в таблицу 34.

13.5. Выводы

1. Сформулируйте и запишите в чём отличие качественного и количественного химического анализа.

2. Каким методом вы пользовались, чтобы приготовить раствор с точно известной концентрацией?

3. Сформулируйте суть титриметрического метода анализа.

Задания для самостоятельной работы

1. Для приготовления 700 г раствора с массовой долей иодида калия 5 % необходимо растворить ____ граммов соли

о 1) 84 о 2) 50 о 3) 35 о 4) 65

Правильность ответа подтвердите расчётом.

2. Молярная концентрация эквивалента раствора сульфата натрия, в 50 мл раствора которого содержится 7,1 г данной соли, равна ____ моль/л

о 1) 0,2 о 2) 2,0 о 3) 0,1 о 4) 1,0

Правильность ответа подтвердите расчётом.

3. Для нейтрализации 40 мл раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л требуется раствор, содержащий ____ моль гидроксида натрия о 1) 0,01 о 2) 0,02 о 3) 0,04 о 4) 0,05

Правильность ответа подтвердите расчётом.

4. Объём раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,1 моль/л, необходимый для осаждения карбонат-ионов из 200 мл раствора карбоната калия с молярной концентрацией 0,15 моль/л, равен ____ миллилитрам

о 1) 200 о 2) 100 о 3) 150 о 4) 300

Правильность ответа подтвердите расчётом.

5. Объём раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/л, необходимый для нейтрализации 40 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л, равен ____ миллилитрам

о 1) 30 о 2) 15 о 3) 45 о 4) 60

Правильность ответа подтвердите расчётом.

6. При разбавлении 0,5 М раствора соляной кислоты в пять раз рН будет иметь значение, равное о 1) 1 о 2) 10 о 3) 12 о 4) 5
Правильность ответа подтвердите расчётом.

Работа 14. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩЕ ВЕЩЕСТВА

14.1. Цель работы

- Ознакомиться с некоторыми физико-химическими свойствами битумов
- Синтезировать полистирольный латекс и фенолформальдегидную смолу
- Усвоить сущность твердения вяжущих веществ.

14.2. Теоретические сведения

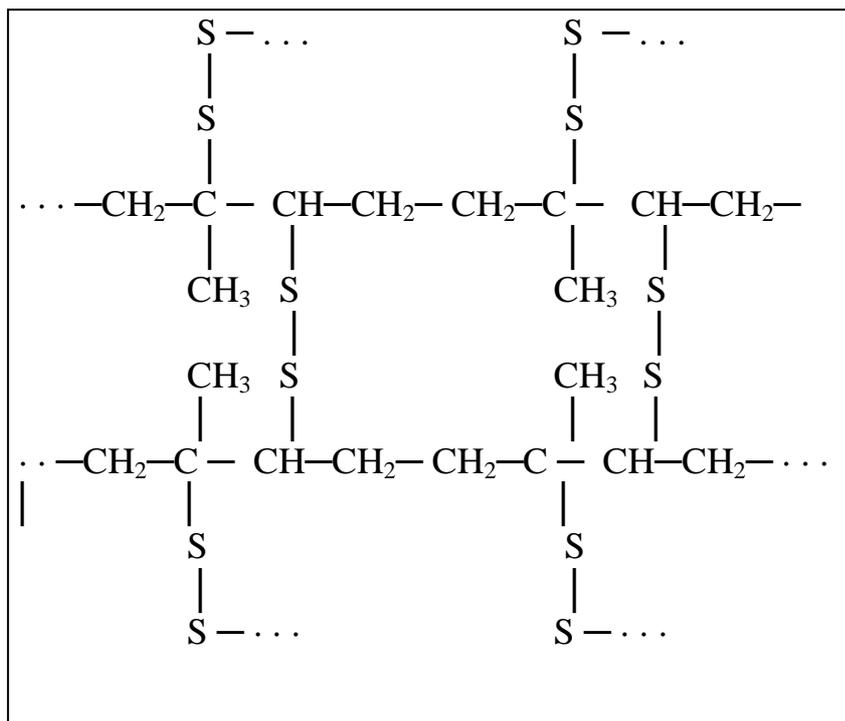
Органические вяжущие вещества делятся на три основные группы: битумы, дегти и полимеры» Для них характерна хорошая адгезия к наполнителям, гидрофобность, растворимость в органических растворителях, способность изменять свои физико-химические свойства в зависимости от температуры. Многие органические вяжущие вещества изменяют свои первоначальные свойства под воздействием кислорода воздуха, ультрафиолетовых лучей, солнечной радиации. Почти все они способны гореть, некоторые из них токсичны.

Битумы подразделяется на природные и нефтяные. Нефтяные битумы представляет собой твердые, вязкопластичные или гадкие продукты переработки нефти. Это сложные смеси высокомолекулярных углеводородов и их производных, содержащих серу, азот, кислород. Основные группы углеводородов в битумах: асфальтены, смолы и масла. Битумы представляют собой гетерогенные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы - асфальтены, а дисперсионной средой – растворы смол в маслах.

В битумах есть свои поверхностно-активные вещества – асфальтогеновые кислоты, которые, адсорбируясь на поверхности асфальтенов способствуют повышению адгезии битума к минеральным наполнителям.

Дегти – это продукты переработки твердого топлива – каменного угля, древесины; торфа, горючих сланцев. В состав дегтей входят углеводороды ароматического ряда и их кислород-, серу- азотсодержащие производные. Дегти, как и битумы – гетерогенные дисперсные системы. Их атмосферостойкость ниже, чем у битумов. Так как содержащиеся в них непредельные углеводороды подвергаются окислению и полимеризации при воздействии кислорода и ультрафиолетовых лучей солнечного света. Вымывание водой фенолов ускоряет старение.

Отвердевание предварительно нагретых битумов и дегтей заключается в повышении их вязкости при переходе в вязкоупругое состояние в результате структурообразования при понижении температуры.



14.3. Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

- основные положения теории химического строения А.Н.Бутлерова;
- насыщенные, ненасыщенные, ароматические углеводорода и их производные (спирты, фенолы, альдегида, кислоты, ПАВ);
- особенности органических вяжущих веществ;
- метода получения полимеров – полимеризация и поликонденсация;
- состав битумов и дегтей, источники их получения;
- физико-химические основы твердения органических вяжущих веществ.

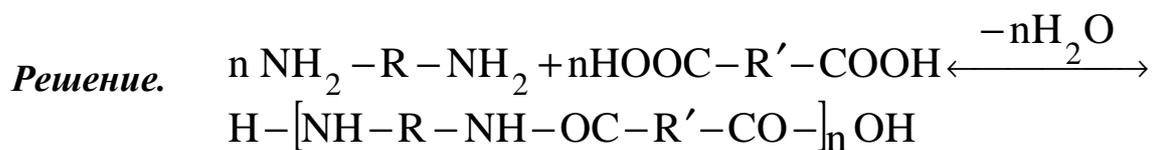
Типовые задачи

Задача 1. Укажите химический и фазово-дисперсный состав дегтей.

Решение. Дегти получают из продуктов термической переработки твердого топлива. Главными их соединениями являются углеводороды ароматического ряда: бензол, гомологи бензола, конденсированные углеводороды, в небольшом количестве O-, S-, N- содержащие производные углеводородов, а также гетероциклы. Дегти имеют характерный запах и обладают антисептическими свойствами благодаря содержанию в их составе фенолов (R-C₆H₅-OH). По фазово-дисперсному составу дегти напоминают битумы: углеводороды с низкой молекулярной массой – масла; в маслах растворены углеводороды и их производные с высокой молекулярной массой - смолы; в вязком растворе распределены частички углистых веществ, образуя гетерогенную дисперсную систему. Расслаивание дисперсионной среды и дисперсной фазы тормозится O-, S-,

N- содержащими производными, которые выступают в качестве стабилизаторов этой системы.

Задача 2. Напишите реакцию поликонденсации диамина и двухосновной органической кислоты. Укажите условия получения полимера и его применение.



Чтобы взаимодействующие группы активизировать нужно реакцию проводить в присутствии катализаторов (H^+ , OH^-) и при повышенной температуре.

Поскольку реакция обратима, нужно создать условия для вывода малых молекул или полимера из зоны реакции.

Если в исходных веществах имеются две функциональные группы, полимер будет иметь линейное строение и из него можно получать волокна, пленки, высокопластичные материалы. Если в исходных мономерах более двух функциональных групп, то полимер получается разветвленный или даже сетчатый и его можно использовать для получения клеевых композиций, пластмасс.

14.4. Рабочее задание

Задание 1. Химическая стойкость битума

В две конические колбочки положите по кусочку битума (~1 г), слегка подогрейте и равномерно распределите по дну колбочек.

В одну прилейте 10 мл HCl , а во вторую - столько же раствора NaOH . Растворяется ли битум в этих реагентах? Дайте остыть содержимому колбочек, залейте растворы HCl и NaOH , затем в одну из них налейте 5-6 мл четыреххлористого углерода (CCl_4), а в другую - столько же бензола (C_6H_6). Отметьте, устойчив ли битум к действию органических растворителей. Полученные результаты внесите в таблицу 34.

Таблица 34

Химическая стойкость битума

| Реагент | Наблюдаемый эффект | Химическая стойкость |
|------------------------|--------------------|----------------------|
| HCl | | |
| NaOH | | |
| CCl_4 | | |
| C_6H_6 | | |

Сделайте вывод о химической стойкости битума к действию агрессивных веществ органического и неорганического происхождения.

Задание 2. Определение водорастворимых кислот и щелочей

Испытание заключается в качественном определении кислотности или щелочности водной вытяжки, содержащей в качестве примеси водорастворимые соединения. В соответствии с ГОСТ 22245-90 одним из физико-химических показателей является массовая доля водорастворимых соединений в битуме, которая не должна превышать 0,2...0,3 %, Увеличение количества водорастворимых веществ, содержащихся в битуме, приводит к последующему разрушению материала в результате вымывания этих веществ.

В коническую колбочку поместите 10 г взвешенного на технических весах битума, слегка нагрейте его и равномерно распределите по дну колбы. В колбу налейте 150 мл дистиллированной воды и кипятите 30 минут, после чего налейте по 20-25 мл водной вытяжки в две колбы. В одну добавьте 3–4 капли фенолфталеина, в другую – 2-3 капли метилоранжа.

Сделайте заключение о том, какую, среду кислую или щелочную имеет водная вытяжка битума.

Задание 3. Эмульсионная полимеризация стирола

Приготовьте раствор эмульгатора - стеарата натрия. Для этого в колбу емкостью 50 мл налейте 15 мл дистиллированной воды и растворите при нагревании 0,5 г стеарата натрия $C_{17}H_{36}COONa$.

Приготовьте раствор инициатора. Для этого в пробирку отлейте 5 мл раствора стеарата натрия, добавьте на кончике лопаточки (0,2 г) персульфата калия, который является инициатором полимеризации.

К оставшимся 10 мл раствора стеарата натрия прилейте 3 мл стирола, интенсивно перемешайте» Полученную эмульсию стирола в воде нагрейте до 60-70 °С и по каплям при перемешивании прибавляйте раствор персульфата калия. Эмульсию продолжайте нагревать при помешивании в течение 10 – 15 минут на кипящей водяной бане.

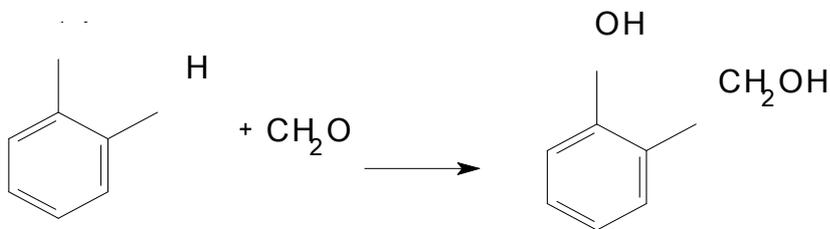
В результате получается водная дисперсия полимера - латекс.

Вылейте полученный латекс в стаканчик и добавьте 3-5 мл насыщенного раствора алюмокалиевых квасцов. В результате коагуляции выделяется полистирол. Отфильтруйте его и разотрите в порошок.

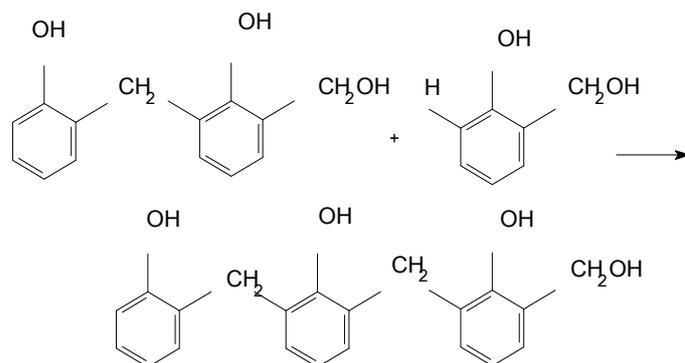
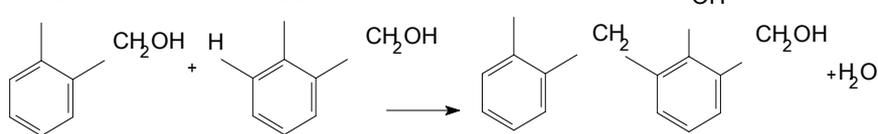
Напишите реакцию полимеризации стирола. Укажите ионы коагуляторы для латекса, стабилизированного стеаратом натрия.

Задание 4. Получение фенолформальдегидной смолы (резола)

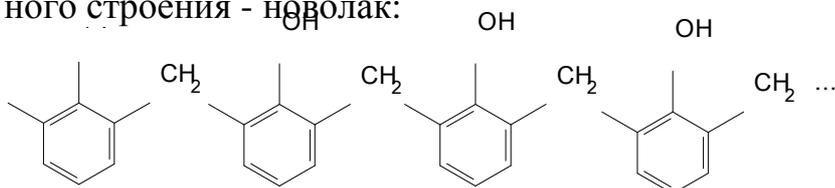
Фенолформальдегидный полимер получают реакцией поликонденсации фенола с формальдегидом, который сначала присоединяется к фенолу с образованием метиллолпроизводных:



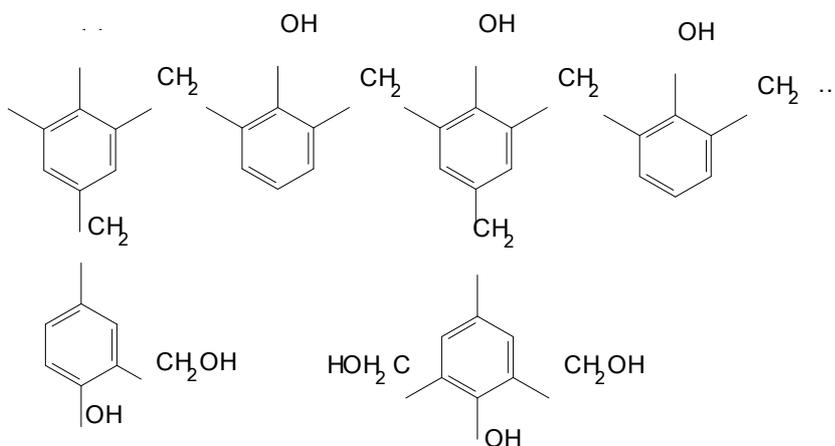
Поликонденсация протекает с выделением воды:



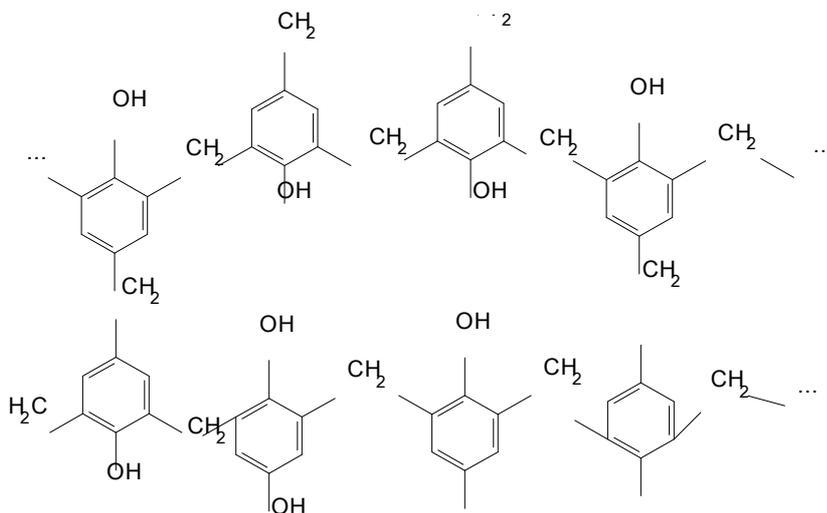
В избытке фенола и кислой среде образуется термопластичный полимер линейного строения - новолак:



В избытке формальдегида и щелочной среде образуется термореактивный полимер разветвленного строения - резол:



При нагревании резол переходит в резит - нерастворимый полимер сетчатого строения:



В круглодонную колбу поместите 4 г кристаллического фенола и 10 мл концентрированного раствора аммиака, затем прилейте 3 мл 40 %-го раствора формальдегида. К колбе присоедините обратный холодильник и нагревайте смесь на плитке с закрытым обогревом в течение 20 мин. По мере нагревания жидкость в колбе становится мутной и из нее выделяется светло-желтая смола. Отсоедините остывшую колбу от холодильника. Мутную воду слейте. Смолу с помощью палочки переносите в фарфоровую чашку, промойте водой и нагрейте на плитке. При этом получится нерастворимый, неплавкий полимер - резит.

14.5. Выводы

1. Назовите общие признаки, характеризующие органические вяжущие вещества.
2. Укажите основные направления использования в строительстве дегтей, полимеров.

Задания для самостоятельной работы

1. Укажите химический и фазово-дисперсный состав битумов.
2. Напишите реакции полимеризации этилена и пропилена и укажите использование полиэтилена и полипропилена в строительстве.
3. Напишите реакцию поликонденсации фенола.



Укажите применение фенолформальдегидных полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы лабораторного практикума по химии предоставляют возможность студенту накопить познавательные и прикладные знания, которые найдут применение в их будущей профессиональной деятельности, позволят ответить на вопросы о возможности использования изученных ими веществ в будущей профессии.

Выполнение лабораторных работ развивает у студентов навыки самостоятельного, логического мышления и способность интегрировать полученные знания применительно к решению конкретных задач профессиональной деятельности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка, Н. Л. Общая химия [Текст]: учеб. Пособие : допущено МО СССР / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – 18-е изд., перераб. И доп. – М. : Юрайт , 2012

2. Кривнева Г.Г. [и др.] Химия / учебн. пособие для студ. заоч. формы обуч. всех направлений подготовки бакалавров бакалавров / Воронеж. ГАСУ. – Воронеж, 2013. – 131 с.

3. Лабораторный практикум по химии: учеб. пособие / О.Р. Сергуткина, О.В. Артамонова, Л.Г. Барсукова и др.; под общ. ред. О.Р. Сергуткиной; Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2011. – 109 с.

4. Сидоров В.И. и др. Химия в строительстве / Учебник для вузов: – М.: АСВ, 2011 – 312 с.

5. Коровин, Н. В. Общая химия [Текст] / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.

6. Растворы. Дисперсные системы [Текст]: метод. указан. к внеаудиторн. самост. работе для студ. 1-го курса всех специальностей / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: О.Р. Сергуткина, Л.Г. Барсукова, О.Б. Кукина. – Воронеж, 2008. – 32 с.

7. Энергетика химических процессов. Электрохимические процессы [Текст]: метод. указан. к внеаудиторн. самост. работе для студ. 1-го курса всех специальностей / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: Г.Г. Кривнева, Л.Г. Барсукова, Г.Ю. Вострикова. – Воронеж, 2008. – 39 с.

8. Основные понятия и законы химии. Классы неорганических соединений [Текст]: метод. указан. к внеаудиторн. самост. работе для студ. 1-го курса всех специальностей / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: О.В. Артамонова, Л.Г. Барсукова. – Воронеж, 2008. – 31 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Введение | 3 |
| Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории | 3 |
| Работа 1. Определение молекулярной массы вещества | 4 |
| Работа 2. Определение эквивалента вещества | 8 |
| Работа 3. Основные классы неорганических соединений | 13 |
| Работа 4. Определение теплового эффекта химических реакций | 23 |
| Работа 5. Определение направленности химических процессов Скорость химических реакций. Химическое равновесие | 29 |
| Работа 6. Равновесие в водных растворах электролитов | 37 |
| Работа 7. Гетерогенные дисперсные системы | 49 |
| Работа 8. Жесткость природных вод | 56 |
| Работа 9. Химия неорганических вяжущих веществ | 59 |
| Работа 10. Окислительно-восстановительные реакции Электрохимические системы. Гальванический элемент | 68 |
| Работа 11. Коррозия металлов. Защита от коррозии | 76 |
| Работа 12. Высокомолекулярные соединения | 81 |
| Работа 13. Качественный и количественный анализ | 91 |
| Работа 14. Органические вяжущие вещества | 100 |
| Заключение | 107 |
| Библиографический список | 107 |

Учебное издание

Кукина Ольга Борисовна

ХИМИЯ

Лабораторный практикум

для студентов 1 курса специальности
08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений»

В авторской редакции

Подписано в печать 29.06.2017 г. Формат 60x84 1/16.
Усл. печ. л. 6,7. Уч.-изд. л. 8,1. Бумага для множительных аппаратов.
Тираж 350 экз. Заказ № 79.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026, Воронеж, Московский проспект, 14
Участок оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394026, Воронеж, Московский проспект, 14