

Министерство образования и науки РФ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

О.Б. РУДАКОВ, Е.А. ХОРОХОРДИНА, Л.Г. БАРСУКОВА

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Воронежского государственного архитектурно-строительного университета
в качестве учебного пособия для студентов 1-го курса, обучающихся
по специальности 280104.65 «Пожарная безопасность» и бакалавров, обучающихся по на-
правлению 130500. 62 «Нефтегазовое дело»*

Воронеж 2011

УДК 54.00
ББК 24.00
Р83

Рецензенты:

*кафедра органической химии
Воронежского государственного университета;
Ю.В. Спичкин, д.х.н., проф. кафедры естественнонаучных
и общетехнических дисциплин Воронежского института
государственной противопожарной службы МЧС России*

Рудаков, О.Б.

**Лабораторный практикум по химии / О.Б. Рудаков,
Р83 Е.А. Хорохордина, Л.Г. Барсукова; Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. –
Воронеж, 2011. – 124 с.**

Лабораторный практикум по химии является руководством к выполнению лабораторных работ по основным разделам курса «Химия» для студентов специальности 280104 «Пожарная безопасность» и бакалавров, обучающихся по направлению 130500 «Нефтегазовое дело» код 62.

Практикум содержит краткие теоретические сведения, вопросы для подготовки, задачи и упражнения по каждой теме, описание методики выполнения лабораторных работ.

Студенты изучают химию неорганических, органических соединений и полимеров с учетом специфики своей будущей профессиональной деятельности.

Практикум дает возможность студентам самостоятельно проводить опыты, в ходе выполнения лабораторной работы закреплять и расширять теоретические знания, на основе анализа полученных экспериментальных данных делать выводы.

Ил. 7. Табл. 21. Библиогр.: 9 назв.

**УДК 54.00
ББК 24.00**

ISBN 978-5-89040-344-5

© Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А.,
Барсукова Л.Г., 2011
© Воронежский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2011

Введение

Лабораторный практикум является важной составной частью в химической подготовке инженеров пожарной безопасности и инженеров нефтегазового дела.

Настоящее пособие предназначено для студентов первого курса, обучающихся по специальности 280104 «Пожарная безопасность», и бакалавров, обучающихся по направлению 130500.62 «Нефтегазовое дело», и отражает многолетний опыт работы кафедры физики и химии по совершенствованию тематики и методики лабораторного практикума.

Для успешного выполнения студентами лабораторных работ необходима предварительная подготовка, поэтому перед каждой работой даны краткие теоретические сведения по изучаемым вопросам. Однако они ни в коей мере не заменяют углубленного изучения темы по лекционному курсу и учебникам. Предлагаемые для самостоятельного решения упражнения и задачи служат для осмысливания и закрепления изучаемого материала.

Работы подобраны с учетом ГОСТов специальности «Пожарная безопасность» и бакалавров по направлению 130500 «Нефтегазовое дело» код 62 и могут быть выбраны в каждом конкретном случае в соответствии с программой курса.

Важное место при выполнении лабораторных работ занимают выводы, которые студент должен сделать на основании выполненного эксперимента, что должно показать его умение находить в полученных данных подтверждение теоретическим закономерностям.

Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории

Лабораторная работа выполняется за лабораторным столом, на котором следует соблюдать чистоту и порядок. На рабочих местах студентов до начала занятия выставляются все необходимые реактивы, оборудование, химическая посуда. Склянки с реактивами общего пользования находятся в определенном месте и не переносятся на рабочий стол.

Для оформления опытов используется рабочая тетрадь. При выполнении каждой лабораторной работы записывается тема, цель занятия и изучается пункт «Подготовка к работе». Химические опыты выполняются в соответствии с рабочим заданием после внимательного ознакомления с ним.

Во время проведения опыта на рабочем столе не должно быть ничего лишнего. Следует пользоваться чистыми реактивами и посудой. Если реактив взят в избытке, категорически запрещается выливать его обратно в склянку. Все пролитое или рассыпанное на столе или на полу следует тотчас же убрать и при необходимости нейтрализовать.

Растворы концентрированных кислот, щелочей, токсичные реактивы после выполнения опыта нельзя сливать в раковину, а надо вылить в специальную склянку для слива, находящуюся в вытяжном шкафу.

Работая в химической лаборатории, студенты должны выполнять требования по технике безопасности, предварительно ознакомившись с ними в инструкциях по технике безопасности. После прохождения инструктажа студент должен расписаться в журнале, который имеется в каждой учебной лаборатории.

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

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. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Цель работы

1.1.1. Усвоить классификацию и номенклатуру неорганических соединений.

1.1.2. Изучить методы получения и химические свойства оксидов, гидроксидов и солей.

1.1.3. Установить характер взаимодействия и генетическую связь между важнейшими классами неорганических соединений.

1.1.4. Познакомиться с отдельными представителями неорганических соединений, которые образуются при пожарах, обладают повышенной пожаро-взрывоопасностью или находят применение в практике пожаротушения.

1.2. Подготовка к работе

1.2.1. Теоретические сведения

Классификацию неорганических соединений (веществ) можно представить в виде схемы, представленной на рис.1.

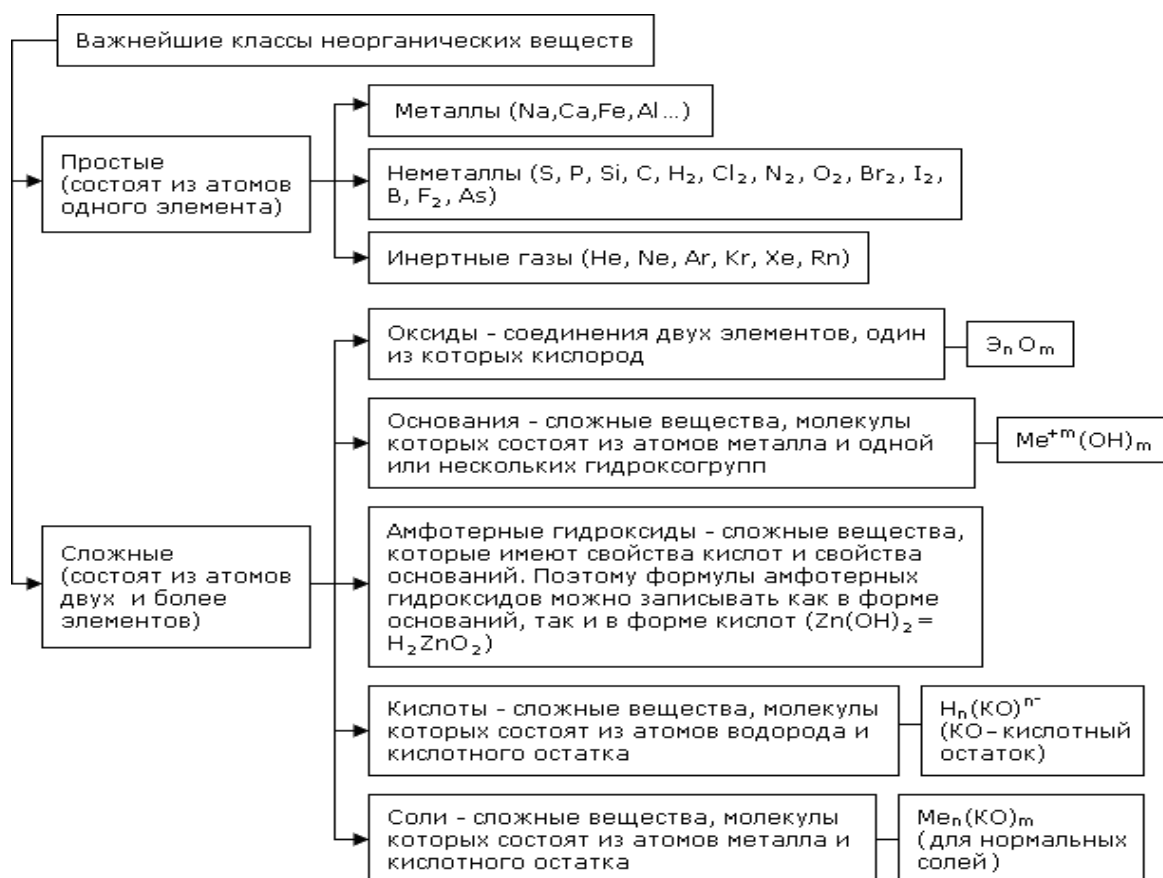


Рис. 1. Схема классификации неорганических соединений

Номенклатура и химические свойства сложных неорганических веществ

Оксиды – сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых - кислород.

Название оксида дают по следующей схеме: «оксид» + название элемента + валентность элемента римскими цифрами.

Примеры: FeO — оксид железа (II), Fe₂O₃ — оксид железа (III).

Оксиды бывают *солеобразующие* – оксиды, образующие соли при взаимодействии с кислотами или основаниями (CO₂, N₂O₅), и *несолеобразующие* – оксиды, не образующие соли при взаимодействии с кислотами или основаниями (CO, N₂O).

Различают оксиды:

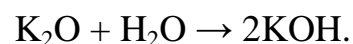
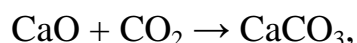
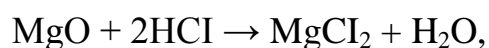
основные — оксиды металлов с валентностью I и II (кроме Be, Zn и Sn), им соответствуют основания, например: K₂O — KOH, CaO — Ca(OH)₂;

кислотные — оксиды неметаллов и металлов, имеющих валентность V, VI, VII. Им соответствуют кислоты, например: N₂O₅ — HNO₃, SO₃ — H₂SO₄, Mn₂O₇ — HMnO₄;

амфотерные — оксиды переходных металлов, могут проявлять свойства и кислот, и оснований, например: Zn(OH)₂ — ZnO — H₂ZnO₂.

Основными называются оксиды, которым соответствуют основные гидроксиды (основания). Их образуют металлы с валентностью I или II (кроме Be и Zn). Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой с образованием щелочей (растворимых в воде оснований). Остальные оксиды металлов (I, II) в воде не растворяются. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, с кислотными оксидами, в результате образуются соли.

Например,

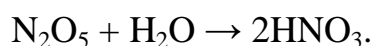
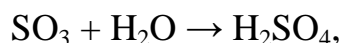
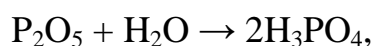
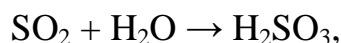
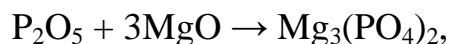
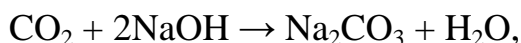


Кислотными называются оксиды, которым соответствуют кислотные гидроксиды (кислоты). Их образуют неметаллы, а также металлы, проявляющие валентность V, VI, VII. Например: NO₂, CO₂, SiO₂, V₂O₅, CrO₃, Mn₂O₇ и др. (N, C, Si – неметаллы, валентность которых в данных соединениях соответственно равна V, VI, VII).

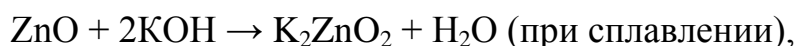
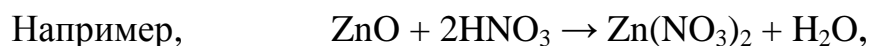
Газообразные кислотные оксиды растворяются в воде с образованием кислот. Кислотные оксиды взаимодействуют также со щелочами, с основными оксидами, с амфотерными оксидами и гидроксидами. В результате образуются соли. Многие кислотные оксиды (CrO₃, Mn₂O₇, ClO₄ и др.), а также соответствующие им кислоты являются пожаровзрывоопасными, т.к., будучи сильными окислителями, способствуют самовозгоранию горючих веществ. Другие ки-

слотные оксиды (CO_2 , SiO_2 , H_2O и т.д.) широко применяются в качестве огне-тушащих средств.

Примеры реакций кислотных оксидов:



Амфотерные оксиды образуют бериллий, цинк и металлы с валентно-стью III, IV (BeO , ZnO , Al_2O_3 , SnO_2 и др.). В зависимости от условий они про-являют как основные, так и кислотные свойства.



К *гидроксидам* относятся основания, кислоты и амфотерные гидроксиды, то есть соединения образованные из оксида и воды.

Основания – сложные вещества, молекулы которых состоят из атома ме-талла и нескольких гидроксидных групп – OH . Общая формула $\text{Me}(\text{OH})_n$, где n - число гидроксидных групп, равное валентности металла или кислотности основания.

Название основания дают по следующей схеме: «гидроксид» + название металла + валентность элемента римскими цифрами.

Примеры: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III)

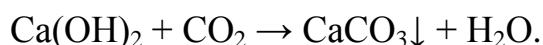
По числу гидроксильных (OH^-) групп в молекуле основания делятся на:

однокислотные (например, NaOH);

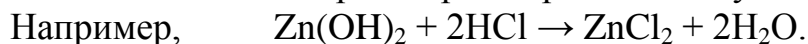
двухкислотные (например, $\text{Mg}(\text{OH})_2$);

трехкислотные (например, $\text{Al}(\text{OH})_3$).

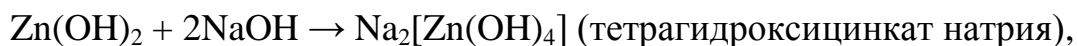
Основания взаимодействуют с кислотами, кислотными оксидами, с ам-фотерными оксидами и гидроксидами. В результате образуются соль и вода.



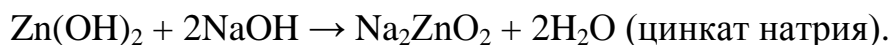
Амфотерные гидроксиды – это сложные вещества, которые проявляют свойства кислот и оснований. К ним относятся $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и др. Они взаимодействуют с кислотами и щелочами. Причем реакции амфотерных гидроксидов с щелочью в растворе и в расплаве идут по-разному.



В растворе образуются гидроксокомплексы:

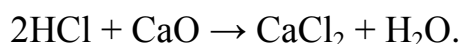
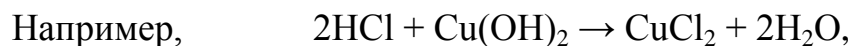


в расплаве – обычные соли:



Кислоты - сложные вещества, молекулы которых состоят из катионов водорода и аниона кислотного остатка.

Кислоты взаимодействуют с металлами, основаниями, основными оксидами, с амфотерными оксидами и гидроксидами с образованием соли и воды.



По содержанию атомов кислорода в молекуле кислоты делятся на: *бескислородные, кислородсодержащие.*

Таблица 1

Формулы и названия бескислородных кислот

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотный остаток	Название кислотного остатка
HCl	Хлороводородная (соляная)	-Cl	Хлорид
HBr	Бромоводородная	-Br	Бромид
HI	Йодоводородная	-I	Иодид
HF	Фтороводородная	-F	Фторид
HCN	Циановодородная	-CN	Цианид
H ₂ S	Сероводородная	= S	Сульфид

Название бескислородной кислоты дают по следующей схеме: название элемента + соединительная гласная **о** + «водородная кислота»

Таблица 2

Формулы и названия кислородсодержащих кислот

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотный остаток	Название кислотного остатка
HNO_3	Азотная кислота	$-\text{NO}_3$	Нитрат
HNO_2	Азотистая кислота	$-\text{NO}_2$	Нитрит
H_2SO_4	Серная кислота	$=\text{SO}_4$	Сульфат
H_2SO_3	Сернистая кислота	$=\text{SO}_3$	Сульфит
H_2CO_3	Угльная кислота	$=\text{CO}_3$	Карбонат
H_2SiO_3	Кремниевая кислота	$=\text{SiO}_3$	Силикат
H_3PO_4	Фосфорная кислота	$\equiv\text{PO}_4$	Фосфат
HMnO_4	Марганцовая кислота	$-\text{MnO}_4$	Перманганат

Название кислородсодержащей кислоты дают по следующей схеме: название кислотообразующего элемента + суффикс + «-ая кислота».

По числу атомов водорода кислоты делятся на:

одноосновные, молекулы которых содержат один атом водорода (HNO_3),
двухосновные, молекулы которых содержат два атома водорода (H_2SiO_3),
трехосновные, молекулы которых содержат три атома водорода (H_3PO_4).

Соли – сложные вещества, состоящие из основного и кислотного остатков. Они бывают средние, кислые, основные.

Средние соли образуются при полном замещении атомов водорода в кислоте атомами металла или гидроксидных групп в основании кислотными остатками (Na_2CO_3 , CuCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.).

Кислые соли являются продуктами неполного замещения атомов водорода в многоосновной кислоте атомами металла (NHCO_3 , KHSO_4 и др.). Они образуются при взаимодействии основания с избытком многоосновных кислот.

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксидных групп в многокислотных основаниях кислотными остатками (CuOHCl , $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ и др.). Они образуются при взаимодействии кислот с избытком многокислотных оснований.

Соли находят широкое применение в противопожарной практике:

- для понижения температуры замерзания воды с целью использования её в качестве огнетушащего средства в зимний период времени ($MgCl_2$, $CaCl_2$, K_2CO_3 и др.);

- в качестве ингибиторов коррозии корпусов огнетушителей, трубопроводов ($K_2Cr_2O_7$, $NaNO_2$, Na_3PO_4 и др.);

- в качестве основы огнетушащих порошковых составов $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $NaCl$, KCl , $(NH_4)_2C_2O_4$ и др.

Название *средней соли* дают по следующей схеме: название кислотного остатка + название металла + *валентность металла римскими цифрами*. Примеры: $NaCl$ — хлорид натрия; $Fe(NO_3)_2$ — нитрат железа (II).

Название *кислой соли* дают по следующей схеме: «гидро» или «дигидро» + название кислотного остатка + название металла + валентность металла римскими цифрами. Примеры: $NaHCO_3$ — гидрокарбонат натрия; $FeHPO_4$ — гидрофосфат железа (II).

Название *основной соли* дают по следующей схеме: «гидроксо» или «дигидроксо» + название кислотного остатка + название металла + валентность металла римскими цифрами. Примеры: $CaOHCl$ — гидроксохлорид кальция; $FeOH(NO_3)_2$ — гидроксонитрат железа (III).

Литература: [1 - гл.4, § 4.1-4.4]; [2 - гл. 1, § 15]; [3 – тема 2].

1.3. Рабочее задание

1.3.1. Свойства основных оксидов

А. В две пробирки налейте 1-2 мл воды и добавьте 2-3 капли универсального индикатора. В одну пробирку внесите на кончике шпателя оксида меди CuO , а в другую – оксида кальция CaO . Встряхните содержимое пробирок. Отметьте наблюдаемые явления, учтя, что в воде универсальный индикатор имеет зеленую окраску, в слабых кислотах – желтую, а в щелочах – синюю. Напишите уравнения наблюдаемых реакций. Сделайте вывод о растворимости основных оксидов в воде.

Б. В две пробирки внесите на кончике шпателя оксида меди. Прилейте в одну из пробирок 1-2 мл серной кислоты H_2SO_4 , а в другую – гидроксид натрия $NaOH$ и нагрейте содержимое пробирок. Наблюдайте образование голубой окраски раствора вследствие образования соли меди только в одной из пробирок. Напишите уравнение наблюдаемых реакций.

Сделайте вывод о свойствах основных оксидов.

1.3.2. Получение и свойства кислотных оксидов

Демонстрационно получите оксид углерода (IV) - углекислый газ. Для этого в пробирку с газоотводной трубкой поместите 2-3 кусочка мрамора

(CaCO₃) и прилейте к ним небольшой объем концентрированной соляной кислоты. Выделяющийся газ последовательно пропустите через заранее приготовленные пробирки: а) с водой, содержащей 3-4 капли универсального индикатора; б) с насыщенным раствором гидроксида кальция Ca(OH)₂; в) с разбавленным раствором серной кислоты. Отметьте наблюдаемые явления.

Составьте уравнения реакций получения оксида углерода (IV) (углекислого газа) в результате горения угля, СО и органического вещества парафина C₂₅H₅₂. Обратите внимание на то, что СО₂ является продуктом горения как органических, так и углеродосодержащих неорганических соединений. Напишите уравнения реакций взаимодействия СО₂ с водой и гидроксидом кальция.

Сделайте вывод о методах получения и свойствах кислотных оксидов.

1.3.3. Получение и свойства гидроксидов

В пробирки с 0,5 мл сульфата меди CuSO₄ и сульфата цинка ZnSO₄ соответственно добавьте несколько капель гидроксида натрия NaOH. Наблюдайте образование голубого Cu(OH)₂ и белого осадка Zn(OH)₂. Содержимое каждой из пробирок разделите на две части: к одной прибавьте 0,5–1 мл серной кислоты, а к другой – щелочи NaOH.

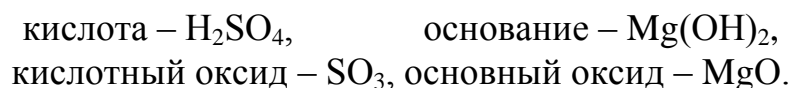
Составьте уравнения реакций получения Cu(OH)₂ и Zn(OH)₂, а также наблюдаемые реакции полученных гидроксидов с H₂SO₄ и NaOH.

Сделайте вывод о том, как можно получить нерастворимые в воде основания и каким характером обладают гидроксиды меди и цинка.

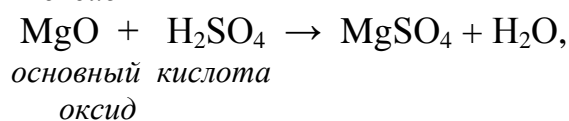
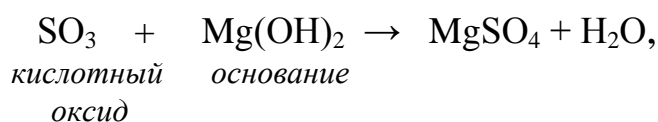
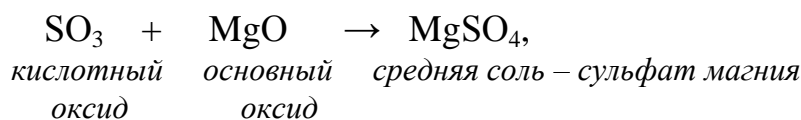
1.3.4. Получение солей и их свойства

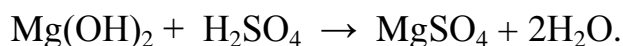
Для решения данной задачи рассмотрите следующий пример: получите среднюю соль – сульфат магния MgSO₄, а также соответствующие ей кислотную и основную соли.

Для получения указанных солей могут быть использованы следующие соединения:



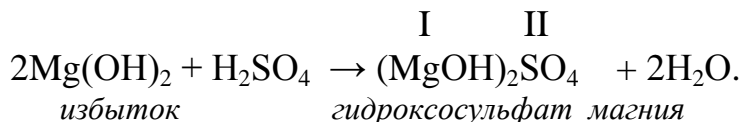
Составим возможные уравнения реакций получения соли MgSO₄, помня, что могут взаимодействовать только вещества различного характера:



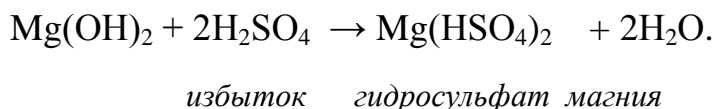


основание кислота

Так как $\text{Mg}(\text{OH})_2$ является двухкислотным основанием, то при его взаимодействии с H_2SO_4 может быть получена основная соль. Для этого основание должно быть взято в избытке:



Так как H_2SO_4 является двухосновной кислотой, при ее взаимодействии с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ может быть получена кислая соль. Для этого в избытке должна быть взята кислота:



Получите у преподавателя вариант задания, представленный в табл. 3. Напишите уравнения реакций получения данных солей путем взаимодействия соединений различных классов.

Таблица 3

Варианты заданий

Номер варианта	Формула соли	Номер варианта	Формула соли
1	$\text{AlCl}_3, \text{AlOHCl}_2$	3	$\text{CuSiO}_3, \text{Cu}(\text{HSiO}_3)_2$
2	$\text{CaSO}_3, \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$	4	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$

1.4. Выполните упражнения

1.4.1. Какое из перечисленных ниже веществ является кислотным оксидом: $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{CaO}, \text{CuSO}_4, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{SO}_3$? Подтвердите его характер соответствующими уравнениями реакций.

1.4.2. С какими из перечисленных ниже веществ будет взаимодействовать гидроксид калия: $\text{CO}_2, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{FeO}, \text{Zn}(\text{OH})_2$? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

1.4.3. Осуществите следующие превращения:



Укажите названия продуктов реакций.

1.5. Выводы

1.5.1. Сформулируйте основные принципы взаимодействия представителей различных классов неорганических соединений.

1.5.2. Приведите примеры веществ, образующихся при горении. Укажите, к какому классу неорганических соединений они относятся и какие из них можно использовать в качестве огнетушащих средств.

РАБОТА 2. СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

2.1. Цель работы

2.1.1. Научиться составлять уравнения реакций горения веществ в воздухе.

2.1.2. Познакомиться с расчетными методами определения количества воздуха, необходимого для горения веществ и материалов, а также объема и состава продуктов их полного сгорания.

2.2. Подготовка к работе

2.2.1. Повторите следующие вопросы: сущность понятий атомная и молекулярная масса, моль, молярная масса, абсолютная и относительная плотность газа, молярный объем, число Авогадро.

2.2.2. Рассмотрите основные стехиометрические законы: сохранения массы веществ, постоянства состава, объемных отношений, закон Авогадро и следствия, вытекающие из него, уравнение Менделеева – Клапейрона, объединенный газовый закон, расчеты по химическим уравнениям.

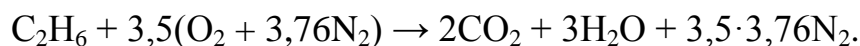
2.2.3. Теоретические сведения

Горение – сложный физико-химический процесс взаимодействия горючего вещества с окислителем, сопровождающийся выделением тепла и света. Чаще всего в качестве окислителя выступает кислород воздуха.

Горение, как и любой другой химический процесс, подчиняется закону сохранения массы веществ, согласно которому масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции. Вещественным выражением закона сохранения массы веществ является материальный баланс процесса горения.

Обобщенной записью материального баланса процесса горения является уравнение реакции горения. При его составлении состав воздуха записывается как $(O_2 + 3,76N_2)$, т.к. в воздухе на 1 моль O_2 приходится $\approx 3,76$ моль N_2 . Пожарно-технические расчеты ведут обычно на 1 моль (кмоль) или 1 м^3 горючего вещества, поэтому коэффициент перед горючим веществом в уравнении не ставят.

Например, процесс горения этана C_2H_6 можно выразить следующим уравнением:



Уравнения реакции горения позволяют рассчитать объем воздуха, необходимого для сгорания одной массовой или объёмной единицы вещества, объём продуктов сгорания. Методика расчета зависит от состава горючего вещества, его агрегатного состояния и условий горения.

Расчет объема воздуха, необходимого для горения

Различают горение: индивидуальных химических соединений, сложных смесей химических соединений (когда состав вещества нельзя выразить химической формулой), смесей газов.

Для индивидуальных химических веществ (метана, этана, пропана, бензола, ацетона и др.) объём воздуха для горения в нормальных условиях (н.у.: $T=273$ К, $P=101,3$ кПа) V_B рассчитывается по уравнению реакции (пример расчета см. в типовой задаче 1) или по формулам (2.1) для твердых или жидких горючих веществ и (2.2) для газов:

$$V_{B\text{теор.}}^0 = \frac{4,76 \cdot \beta \cdot V_m^0 \cdot m_{Г.В.}}{M_{Г.В.}}, \text{ м}^3, \quad (2.1)$$

где V_m^0 – молярный объём газа при н. у., равный, согласно I следствию закона Авогадро, $22,4$ м³/кмоль;

$m_{Г.В.}$ и $M_{Г.В.}$ – соответственно масса, кг, и молярная масса горючего вещества кг/кмоль; β – коэффициент перед кислородом в уравнении реакции горения.

$$V_B = 4,76\beta V_{Г.Г.}, \text{ м}^3, \quad (2.2)$$

где $V_{Г.Г.}$ – объём горючего газа, м³.

Уравнения (2.1) и (2.2) выводятся из уравнения материального баланса процесса горения.

Для сложных смесей химических соединений (бензина, древесины, угля, нефти и др.):

$$V_{B\text{теор.}}^0 = 0,269 \cdot \left(\frac{\omega(c)}{3} + \omega(H) + \frac{\omega(s)}{8} - \frac{\omega(o)}{8} \right) \cdot m_{Г.С.}, \quad \text{м}^3, \quad (2.3)$$

где $\omega(c)$, $\omega(H)$, $\omega(s)$, $\omega(o)$ – массовые доли углерода, водорода, серы и кислорода соответственно, %;

$m_{Г.С.}$ – масса горючей смеси, кг.

Для смесей газов (природного, доменного, коксового газов и др.):

$$V_B = \frac{\sum \beta \cdot \varphi_{г.г.} - \varphi(O_2)}{21} \cdot V_{г.с.} \text{ м}^3, \quad (2.4)$$

где $\varphi_{г.г.}$ и $\varphi(O_2)$ – соответственно объёмная доля горючего газа и кислорода в газовой смеси, %;

$V_{г.с.}$ – объём горючей смеси, м^3 .

Если горение протекает с избытком воздуха по отношению к теоретически необходимому (что, как правило, бывает при пожаре), объём воздуха, *практически* идущий на горение ($V_{в.п.р.а.к.т.}$), рассчитывается из соотношения:

$$V_{в.п.р.а.к.т.} = \alpha \cdot V_{в.т.е.о.р.}, \quad (2.5)$$

где α - коэффициент избытка воздуха ($\alpha = 2-20$);

$V_{в. т. е. о. р.}$ – объём воздуха, рассчитанный по формулам (2.1-2.4).

Если горение веществ и материалов происходит в условиях, отличных от нормальных, то их необходимо привести к нормальным, для чего пользуются **объединенным газовым законом Бойля – Мариотта и Гей-Люссака** (2.6) или уравнением **Менделеева – Клапейрона** (2.7):

$$\frac{PV}{T} = \frac{P^0 V^0}{T^0}, \quad (2.6)$$

где P, V, T – соответственно давление, объём, температура (кПа, м^3 , К) в заданных условиях;

P^0, V^0, T^0 – вышеуказанные параметры при нормальных условиях.

$$PV = \nu RT, \quad (2.7)$$

где ν – количество воздуха для горения, моль;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$.

Расчет объема продуктов сгорания

Знание состава и количества продуктов горения необходимо для расчета температуры горения, давления взрыва и др.

Пожарно-технические расчеты объёма продуктов полного сгорания $V_{п.с.}$ ведут на 1 кг или 1 м^3 горючего вещества в теоретически необходимом количестве воздуха. Вид формулы для расчета $V_{п.с.}$ зависит от состава горючего вещества.

Расчет объёма продуктов сгорания *индивидуального химического соединения* осуществляется по уравнению реакции горения (см. пример расчета в

типовой задаче 1) или по формулам (2.8) и (2.9), выведенным из уравнения материального баланса для твердых (жидких) и газообразных горючих веществ соответственно.

$$V_{\text{П.С.теор}}^0 = \frac{\sum v_i \cdot V_m^0 \cdot m_{\text{Г.В.}}}{M_{\text{Г.В.}}} \text{ м}^3, \quad (2.8)$$

где $\sum v_i$ – количество продуктов сгорания, кмоль;
 V_m^0 – молярный объём компонента газовой смеси, м³/кмоль;
 $m_{\text{Г.В.}}$, $M_{\text{Г.В.}}$ – масса и молярная масса горючего вещества соответственно [кг; кг/кмоль].

$$V_{\text{П.С.теор.}} = \sum v_i \cdot V_{\text{Г.Г.}} \text{ м}^3, \quad (2.9)$$

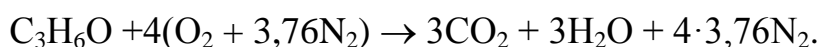
где $V_{\text{Г.Г.}}$ – объём горючего газа, м³.

Для сложных смесей химических соединений и смесей газов объём продуктов сгорания рассчитывают по уравнениям реакции горения компонентов, составляющих смесь. Для расчета необходимо знать процентный состав горючего вещества (пример расчета см. в типовых задачах 2, 3).

Типовая задача 1

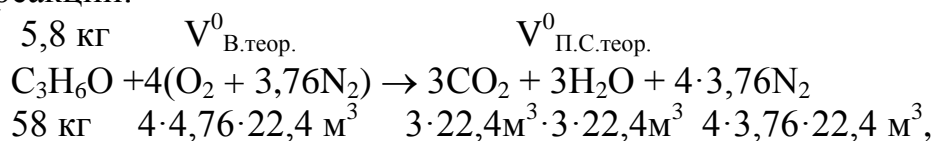
Рассчитайте объём воздуха, необходимого для сгорания 5,8 кг ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, и объём продуктов его сгорания. Горение протекает с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,3$ при давлении 99 кПа и температуре 25 °С.

Решение. Горючее вещество – ацетон – является индивидуальным химическим соединением, поэтому расчет $V_{\text{В}}$ и $V_{\text{П.С.}}$ осуществляется по уравнению реакции горения. Составим последнее:



Расчет объёма воздуха для горения

Для расчетов по химическим уравнениям над формулами записываются данные, указанные в условии задачи, и величины, которые нужно определить; под формулами – молярные массы (объёмы) веществ, рассчитанные по уравнению реакции:



где $22,4\text{ м}^3$ – молярный объём V_m , т.е. объём, занимаемый 1 кмоль газа при нормальных условиях.

Составим и решим пропорцию:

для сгорания $58\text{ кг } C_3H_6O - 4 \cdot 4,76 \cdot 22,4\text{ м}^3$ воздуха,

$5,8\text{ кг } C_3H_6O - V_{В.теор}^0$.

$$V_{В.теор.}^0 = \frac{5,8 \cdot 4 \cdot 4,76 \cdot 22,4}{58} = 42,6\text{ м}^3.$$

Т.к. горение протекает с избытком воздуха, необходимо учесть α .

$$V_{В.практ.}^0 = V_{В.теор.}^0 \cdot \alpha = 42,6 \cdot 1,3 = 55,4\text{ м}^3.$$

Для условий, отличных от нормальных, объём воздуха для горения рассчитывается по уравнениям (2.6) или (2.7). Согласно (2.6) объём воздуха при давлении 99 кПа и температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ (V_B) будет равен:

$$V_{В.практ.} = \frac{P^0 V^0 \cdot T}{T^0 \cdot P} = \frac{101,3 \cdot 55,4 \cdot (25 + 273)}{99,0 \cdot 273} = 61,9\text{ м}^3.$$

Или в соответствии с (2.7)

$$V_B = \frac{\nu \cdot RT}{P}.$$

Т.к. количество кмоль воздуха, необходимого для горения (ν), составляет $55,4:22,4 = 2,47$ кмоль, то

$$V_{В.практ.} = \frac{2,47 \cdot 8,31 \cdot (25 + 273)}{99,0} = 61,9\text{ м}^3.$$

Расчет объёма продуктов сгорания

Найдем количество кмоль продуктов сгорания:

$$\Sigma \nu_i = 3 + 3 + 4 \cdot 3,76 = 21,0\text{ кмоль}.$$

Составим и решим пропорцию:

При сгорании $58\text{ кг } C_3H_6O - 21,0 \cdot 22,4\text{ м}^3\text{ ПС}$,

$5,8\text{ кг } C_3H_6O - V_{ПС.теор}^0$

$$V_{ПС.теор.}^0 = \frac{5,8 \cdot 21,0 \cdot 22,4}{58} = 47,0\text{ м}^3.$$

Т.к. горение протекает с избытком воздуха, то не прореагировавший кислород, а с ним и азот будут попадать в продукты сгорания в следующем количестве:

$$\Delta O_2 = \beta(\alpha - 1) = 4 \cdot (1,3 - 1) = 1,2\text{ кмоль},$$

$$\Delta N_2 = 3,76 \beta(\alpha - 1) = 3,76 \cdot 1,2 = 4,5 \text{ кмоль.}$$

Таким образом, общее количество кмоль продуктов горения станет равным:

$$\Sigma v_i = 21,0 + 1,2 + 4,5 = 26,7 \text{ кмоль.}$$

Составим и решим пропорцию:

$$\begin{aligned} \text{при сгорании } 58 \text{ кг } C_3H_6O &- 26,7 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \text{ ПС,} \\ 5,8 \text{ кг } C_3H_6O &- V_{\text{П.С.практ.}}^0 \end{aligned}$$

$$V_{\text{П.С.практ.}}^0 = \frac{5,8 \cdot 26,7 \cdot 22,4}{58} = 59,8 \text{ м}^3.$$

При заданных условиях ($P=99 \text{ кПа}$, $T=298 \text{ К}$)

$$V_{\text{П.С.практ.}}^0 = \frac{101,3 \cdot 59,8 \cdot (298)}{99,0 \cdot 273} = 66,8 \text{ м}^3.$$

Типовая задача 2

Сгорает 80 кг торфа следующего состава: $\omega(C) = 38\%$, $\omega(H) = 6\%$, $\omega(O) = 14\%$, $\omega(N) = 19\%$, $\omega(A)$ – золы = 38%, $\omega(W)$ – влаги = 15%. Горение протекает при температуре 27°C , давлении 98 кПа в теоретически необходимом количестве воздуха. Рассчитайте объём воздуха для горения и объём продуктов сгорания.

Расчет объёма воздуха для горения

Решение. Т.к. горючее вещество – торф – является сложной смесью химических соединений, для расчета объёма воздуха для горения при нормальных условиях и $\alpha = 1$ ($V_{\text{В.теор.}}^0$) воспользуемся формулой (2.3):

$$V_{\text{В.теор.}}^0 = 0,269 \cdot \left(\frac{\omega(C)}{3} + \omega(H) + \frac{\omega(S)}{8} - \frac{\omega(O)}{8} \right) \cdot m_{\text{Г.С.}}, \text{ м}^3, \quad (2.3)$$

$$V_{\text{В.теор.}}^0 = 0,269 \cdot (38/3 + 6 - 14/8) \cdot 80 = 364 \text{ м}^3.$$

Перейдем от нормальных условий к заданным ($T = 27^\circ\text{C}$; $P = 98 \text{ кПа}$):

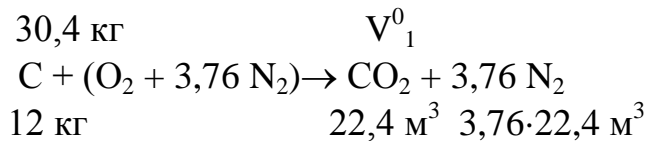
$$V_{\text{В.теор.}} = \frac{P^0 V^0 \cdot T}{T^0 \cdot P} = \frac{101,3 \cdot 364 \cdot (273 + 27)}{98 \cdot 273} = 413,5 \text{ м}^3.$$

Расчет объёма продуктов сгорания

Расчет объёма продуктов сгорания смеси соединений ведут по уравнениям реакций горения отдельных компонентов. Определим их содержание в торфе:

$$\begin{aligned}
m(C) &= \omega(C) \cdot m_{\text{торфа}} = 0,38 \cdot 80 = 30,4 \text{ кг}, \\
m(H) &= 0,06 \cdot 80 = 4,80 \text{ кг}, \\
m(O) &= 0,14 \cdot 80 = 11,20 \text{ кг}, \\
m(N) &= 0,19 \cdot 80 = 15,20 \text{ кг}, \\
m(A) &= 0,08 \cdot 80 = 6,40 \text{ кг}, \\
m(W) &= 0,15 \cdot 80 = 12,00 \text{ кг}.
\end{aligned}$$

В горении принимают участие С и Н. Составим уравнения реакций их горения и по последним рассчитаем объём получаемых продуктов.



Найдем количество кмоль продуктов сгорания углерода (Σv_i):

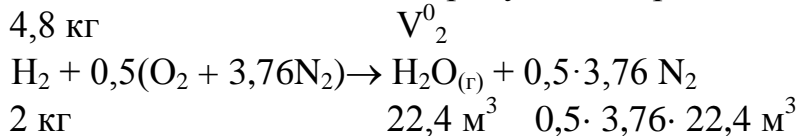
$$\Sigma v_i = 1 + 3,76 = 4,76 \text{ кмоль}.$$

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l}
\text{при сгорании } 12 \text{ кг С} - 4,76 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \text{ CO}_2 \text{ и N}_2 \\
30,4 \text{ кг С} - V_1^0
\end{array}$$

$$V_1^0 = \frac{30,4 \cdot 4,76 \cdot 22,4}{12} = 270,1 \text{ м}^3.$$

Аналогично найдем объём продуктов сгорания водорода:



$$\Sigma v_i = 1 + 0,5 \cdot 3,76 = 2,88 \text{ кмоль}.$$

$$\begin{array}{l}
\text{При сгорании } 2 \text{ кг H}_2 - 2,88 \cdot 22,4 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O и N}_2 \\
4,8 \text{ кг H}_2 - V_2^0
\end{array}$$

$$V_2^0 = \frac{4,8 \cdot 2,88 \cdot 22,4}{2} = 154,8 \text{ м}^3.$$

В состав торфа входят азот и влага, которые также перейдут в продукты сгорания. Найдем их объём:

$$V = m/\rho, \rho = M/22,4.$$

$$\text{Таким образом, } \rho(N_2) = \frac{M(N_2)}{22,4} = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ кг/м}^3,$$

$$\rho(H_2O) = \frac{M(H_2O)}{22,4} = \frac{18}{22,4} = 0,80 \text{ кг/м}^3.$$

Тогда объём азота и влаги, перешедших из горючего вещества в продукты сгорания, будут соответственно равны:

$$V(\text{N}_2) = 15,20/1,25 = 12,2 \text{ м}^3,$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 12,0/0,8 = 15,0 \text{ м}^3.$$

Найдем объём продуктов сгорания при нормальных условиях:

$$V_{\text{п.с.}}^0 = V_1^0 + V_2^0 + V(\text{N}_2) + V(\text{H}_2\text{O}) = 270,1 + 154,8 + 12,2 + 15,0 = 452,1 \text{ м}^3.$$

Перейдем к заданным условиям:

$$V_{\text{п.с.}}^0 = \frac{101,3 \cdot 452,1 \cdot (273 + 27)}{98 \cdot 273} = 513,5 \text{ м}^3.$$

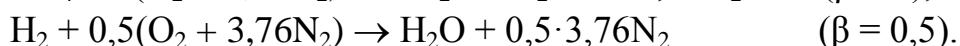
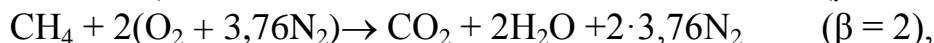
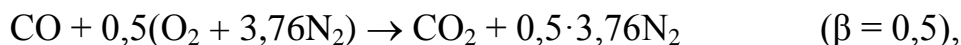
Типовая задача 3

Определите объём воздуха для горения и объём продуктов сгорания 1 м^3 доменного газа, состоящего из 10,5 % CO_2 , 28 % CO , 0,3 % CH_4 , 2,7 % H_2 и 58,5% N_2 . Горение протекает в теоретически необходимом количестве воздуха при нормальных условиях.

Расчет объёма воздуха для горения

Решение. Т.к. горючим веществом является смесь газов, для расчета объёма воздуха для горения воспользуемся формулой (2.4).

Для нахождения коэффициентов β составим уравнения реакций горения компонентов смеси. В горении принимают участие CO , CH_4 , H_2 .



Подставим данные в формулу (2.4), учитывая, что $\varphi(\text{O}_2) = 1$:

$$V_{\text{Втеор.}}^0 = \frac{0,5 \cdot 28 + 2 \cdot 0,3 + 0,5 \cdot 2,7}{21} \cdot 1 = 0,76 \text{ м}^3.$$

Расчет объёма продуктов сгорания

Определим содержание горючих газов в 1 м^3 газовой смеси (доменного газа).

$$V(\text{CO}_2) = \varphi(\text{CO}_2) \cdot V_{\text{ДОМ. ГАЗА}} = 0,105 \cdot 1 \text{ м}^3 = 0,105 \text{ м}^3,$$

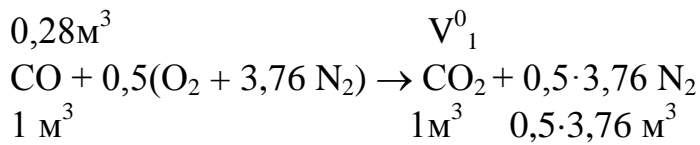
$$V(\text{CO}) = 0,28 \cdot 1 = 0,28 \text{ м}^3,$$

$$V(\text{CH}_4) = 0,003 \cdot 1 = 0,003 \text{ м}^3,$$

$$V(\text{H}_2) = 0,027 \cdot 1 = 0,027 \text{ м}^3,$$

$$V(\text{N}_2) = 0,585 \cdot 1 = 0,585 \text{ м}^3.$$

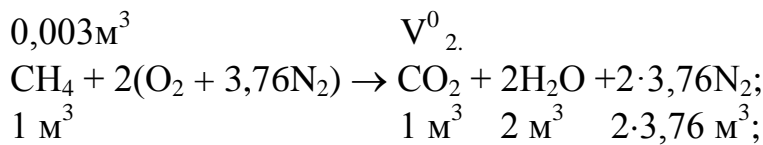
Расчет объёма продуктов сгорания доменного газа проведем по уравнениям реакций горения отдельных компонентов.



Составим и решим пропорцию:

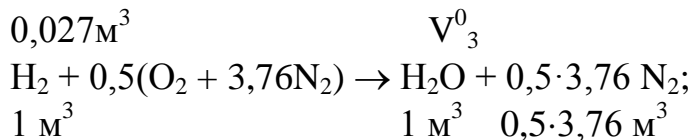
$$\begin{array}{l} \text{- при сгорании} \quad 1\text{ м}^3 \text{ CO} - (1 + 0,5 \cdot 3,76) \text{ м}^3 \text{ CO}_2 \text{ и N}_2 \\ \qquad \qquad \qquad 0,28 \text{ м}^3 \text{ CO} - V_1^0. \end{array}$$

$$V_1^0 = \frac{0,28 \cdot (1 + 0,5 \cdot 3,76)}{1} = 0,81 \text{ м}^3.$$



$$\begin{array}{l} \text{- при сгорании} \quad 1 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 - (1 + 2 + 2 \cdot 3,76) \text{ м}^3 \text{ CO}_2, \text{ H}_2\text{O} \text{ и N}_2 \\ \qquad \qquad \qquad 0,003 \text{ м}^3 \text{ CH}_4 - V_2^0 \end{array}$$

$$V_2^0 = \frac{0,003 \cdot (1 + 2 + 2 \cdot 3,76)}{1} = 0,03 \text{ м}^3.$$



$$\begin{array}{l} \text{- при сгорании} \quad 1 \text{ м}^3 \text{ H}_2 - (1 + 0,5 \cdot 3,76) \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O} \text{ и N}_2 \\ \qquad \qquad \qquad 0,027 \text{ м}^3 \text{ H}_2 - V_3^0 \end{array}$$

$$V_3^0 = \frac{0,027 \cdot (1 + 0,5 \cdot 3,76)}{1} = 0,08 \text{ м}^3.$$

В продукты сгорания перейдут также азот и углекислый газ, входящие в состав доменного газа, но не участвующие в горении.

$$V_{\text{п.с.}}^0 = V_1^0 + V_2^0 + V_3^0 + V(\text{CO}_2) + V(\text{N}_2) = 0,81 + 0,03 + 0,08 + 0,105 + 0,585 = 1,604 \text{ м}^3.$$

Литература: [4 - Ч.1, гл. 1, § 1.3, 1.4].

2.3. Рабочее задание

Получите у преподавателя вариант задания из табл. 4. Рассчитайте объём воздуха для горения горючего вещества, указанного в вашем варианте, а также объём продуктов его сгорания в заданных условиях.

Таблица 4

Состав горючего вещества и условия его горения

№ варианта	Горючее вещество (Г.В.)	$m_{Г.В.} (V_{Г.В.}),$ кг (m^3)	Состав ГВ	Условия горения		
				α	t^0, C	$P,$ кПа
1	Ацетилен	$4 m^3$	C_2H_2	1,2	н.у.	н.у.
2	Торф	5 кг	$\omega(C) = 40\%, \omega(H) = 4\%,$ $\omega(O) = 13\%, \omega(N) = 20\%,$ $\omega(A) = 10\%, \omega(W) = 13\%$	1,0	н.у.	н.у.
3	Природный газ	$1 m^3$	$\varphi(CH_4) = 86,5\%,$ $\varphi(C_2H_2) = 3\%, \varphi(C_3H_8) = 1\%,$ $\varphi(CO_2) = 7,3\%,$ $\varphi(N_2) = 2,2\%.$	1,0	15	101,3
4	Бензол	1 кг	C_6H_6	1,3	20	99,5
5	Хлопок	200 кг	$\omega(CO) = 65\%, \omega(H) = 30\%,$ $\omega(W) = 5\%$	1,0	н.у.	н.у.
6	Водяной газ	$1 m^3$	$\varphi(CO) = 40\%,$ $\varphi(CO_2) = 4,5\%,$ $\varphi(H) = 50\%, \varphi(N) = 5\%,$ $\varphi(CH_4) = 0,5\%$	1,0	н.у.	н.у.
7	Этиловый	32 кг	C_2H_5OH	1,2	20	99,3

	спирт					
8	Бензин	10 м ³ ρ=730кг/м ³	ω(C)=86%, ω(H)=14%	1,0	15	101,3

Окончание табл. 4

№ варианта	Горючее вещество (Г.В.)	m _{Г.В.} (V _{Г.В.}), кг (м ³)	Состав ГВ	Условия горения		
				α	t ⁰ , С	P, кПа
9	Ацетон	20 кг	C ₃ H ₆ O	1,4	н.у.	н.у.
10	Керосин	100 л ρ=860кг/м ³	ω(C)=85%, ω(H)=14%, ω(O)=0,6%, ω(S)=0,4%	1,0	25	90,0
11	Природный газ	200 м ³	φ(CH ₄)=86%, φ(H)=4%, φ(C ₂ H ₆)=2%, φ(C ₃ H ₈)=4%, φ(C ₄ H ₁₀)=4%	1,0	н.у.	н.у.
12	Пропан	100 м ³	C ₃ H ₈	1,3	20	99,9
13	Древесина	300 кг ρ=600кг/м ³	ω(C)=49%, ω(H)=5%, ω(O)=40%, ω(N)=2%, ω(W)=4%	1,0	н.у.	н.у.
14	Каменный уголь	1 кг	ω(C)=69,8%, ω(H)=4,6%, ω(O)=8,2%, ω(s)=1,2%, ω(w)=10%, ω(A)=6,2%	1,0	25	98,5
15	Метан	100 м ³	CH ₄	1,5	10	101,3
16	Сероводород	200 м ³	H ₂ S	1,3	20	99,0

17	Диэтиловый эфир	20 кг	$(C_2H_5)_2O$	1,4	15	101,3
18	Каменный уголь	100 кг	$\omega(C)=75,8\%$, $\omega(H)=3,8\%$, $\omega(O)=2,8\%$, $\omega(N)=1,1\%$, $\omega(s)=2,5\%$, $\omega(w)=3\%$, $\omega(A)=11\%$	1,0	20	99,0

Приведите полученные данные к 1 кг (1 м³) горючего вещества и результаты расчетов оформите в виде табл 5.

Таблица 5

Объём воздуха для горения и объём продуктов сгорания веществ

Горючее вещество	$V_B, \text{ м}^3/\text{кг} (\text{м}^3/\text{м}^3) (\text{н.у.})$		$V_{\text{п.с.}}, \text{ м}^3/\text{кг} (\text{м}^3/\text{м}^3) (\text{н.у.})$	
	Теор.	Практ.	Теор.	Практ.

2.4. Выполните упражнения

2.4.1. Рассчитайте объём воздуха, необходимого для сгорания 4,8 кг ацетонитрила CH_3CN , и объём продуктов его сгорания. Горение протекает с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,1$ при давлении 99 кПа и температуре 23 °С.

2.4.2. Сгорает 60 кг каменного угля следующего состава: $\omega(c) = 28\%$, $\omega(H) = 4\%$, $\omega(o) = 9\%$, $\omega(N) = 19\%$, $\omega(W)$ – влаги = 15%. Горение протекает при температуре 21 °С, давлении 98 кПа в теоретически необходимом количестве воздуха. Рассчитайте объём воздуха для горения и объём продуктов сгорания.

2.4.3. Рассчитайте объём воздуха, необходимого для сгорания 2 кг ксилола $C_6H_4(CH_3)_2$. Горение протекает с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 2$ при давлении 99 кПа и температуре 20 °С.

2.5. Выводы

2.5.1. Перечислите основные методы определения количества воздуха, необходимого для горения веществ и материалов, а также объёма и состава продуктов их полного сгорания.

Работа 3. РАСЧЁТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

3.1. Цель работы

3.1.1. Усвоить основные положения химической термодинамики.

3.1.2. Познакомиться с расчетными методами определения тепловых эффектов химических реакций.

3.1.3. Научиться решать вопрос о возможности и направлении самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.

3.2. Подготовка к работе

3.2.1. 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 :

$$Q = \Delta U + A. \quad (3.1)$$

Положительной считается 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 $A = p\Delta V$. Следовательно, в изобарных процессах (при $p = \text{const}$)

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (3.2)$$

Вводя величину $H = U + pV$, называемую энтальпией, получим

$$Q_p = \Delta H. \quad (3.3)$$

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 из закона Гесса* изменение энтальпии реакции $\Delta H_{\text{реакц}}$ равно разности между суммой энтальпий образования $\Delta H_{\text{обр}}$ продуктов реакции и суммой энтальпий образования $\Delta H_{\text{обр}}$ исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов ν :

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \sum \nu \Delta H_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum \nu \Delta H_{\text{обр}}(\text{исх. в-в}).$$

Энтальпия образования соединения $\Delta H_{\text{обр}}$ определяется как изменение энтальпии реакции образования 1 моль этого соединения из соответствующих простых веществ.

Обычно определяют изменение стандартной энтальпии реакции $\Delta H^0_{\text{реакц.}}$ по стандартным энтальпиям образования веществ при 298 К, приведенным в справочниках и обозначаемым как $\Delta H^0_{\text{обр, 298}}$, $\Delta H^0_{\text{f, 298}}$ или просто ΔH^0_{298} :

$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum \nu \Delta H^0_{298}(\text{продуктов}) - \sum \nu \Delta H^0_{298}(\text{исх. в-в}). \quad (3.4)$$

Химическое уравнение, в котором указано изменение энтальпии реакции $\Delta H_{\text{реакц}}$ (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 ($\Delta H_{\text{реакц}} < 0$), так и эндотермические ($\Delta H_{\text{реакц}} > 0$) процессы. В изолированных системах критерием, определяющим направление процесса, служит изменение **энтропии** ΔS . 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 ($\Delta S > 0$).

Для химической реакции в стандартных условиях

$$\Delta S^0_{\text{реакц}} = \sum \nu S^0_{298}(\text{продуктов}) - \sum \nu S^0_{298}(\text{исх. в-в}), \quad (3.5)$$

где S^0_{298} - 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** или **изобарно-изотермический потенциал G**.

При стандартных условиях для неизолированных открытых систем

$$\Delta G^0_{\text{реакц}} = \Delta H^0_{\text{реакц}} - T \Delta S^0_{\text{реакц}}, \quad (3.6)$$

где $T=298$ К.

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

$$\Delta G < 0.$$

Если $\Delta G < 0$, самопроизвольное протекание реакции принципиально возможно.

Если $\Delta G > 0$, самопроизвольное протекание реакции невозможно.

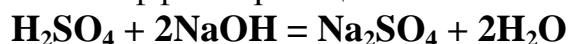
В системе наступило химическое равновесие, если $\Delta G = 0$. Чем более отрицательно значение ΔG , тем дальше система находится от состояния равновесия. Все расчеты проводятся в соответствии с данными (табл. П.1.1).

Литература: [1 - §§ 54-56, 65-68]; [2 - §§ 5.1-5.4]; [3 – тема 1].

3.3. Рабочее задание

3.3.1. Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Для измерения теплового эффекта реакции



используют калориметрическую установку, 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 их температуры.

Приступая к работе, получите у преподавателя вариант задания.

Таблица 6

Варианты задания

Вариант задания	Объем 1 М NaOH, мл	Объем 0,5 М H ₂ SO ₄ , мл
1	80	80
2	100	100
3	120	120
4	140	140
5	150	150

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

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

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

По полученным данным рассчитайте:

1) изменение температуры Δt (К)

$$\Delta t = t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}},$$

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

$$m_{\text{р-ра}} = (V_{\text{щел.}} + V_{\text{кис.}}) \rho_{\text{р-ра}};$$

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):

$$c_m = c_{\text{р-ра}} m_{\text{р-ра}} + c_{\text{ст}} m_{\text{ст}},$$

где $c_{\text{р-ра}}$ - удельная теплоемкость раствора, $c_{\text{р-ра}} = 4,184$ Дж/г·К;

$c_{ст}$ - удельная теплоемкость стекла, $c_{ст} = 0,753$ Дж/г·К;

$m_{р-ра}$ - суммарная масса раствора, г;

$m_{ст}$ - масса стакана, г;

4) количество теплоты q (Дж), выделившейся в калориметре,

$$q = c_m \cdot \Delta T;$$

5) число моль полученной воды n_{H_2O} (моль), равное числу моль нейтрализованной щелочи,

$$n_{H_2O} = C_{щел} \cdot V_{щел},$$

где $C_{щел}$ - молярная концентрация раствора щелочи NaOH, моль/л;

$V_{щел}$ - объем щелочи NaOH, взятый для опыта, л;

6) тепловой эффект реакции нейтрализации (изменение энтальпии реакции) $\Delta H_{реакц}$ (кДж/моль)

$$\Delta H_{реакц} = - \frac{q}{n_{H_2O}}.$$

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

3.3.2. Термодинамический расчет изменения стандартной энтальпии реакции нейтрализации и оценка возможности самопроизвольного протекания процесса

Теоретическое значение теплоты нейтрализации $\Delta H_{реакц}^0$ можно определить, произведя согласно следствию из закона Гесса термодинамический расчет с использованием стандартных энтальпий образования веществ ΔH_{298}^0 .

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



Используя данные табл.7, рассчитайте по формуле (3.4) стандартную энтальпию реакции нейтрализации $\Delta H_{реакц}^0$ и сравните полученное значение с экспериментально найденной теплотой нейтрализации.

Таблица 7

Термодинамическая функция	$H^+_{(ж)}$	$OH^-_{(ж)}$	$H_2O_{(ж)}$
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	0	-230,0	-286,0

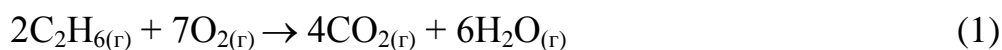
S^0_{298} , Дж/моль·К	0	-10,5	70,0
-------------------------	---	-------	------

По уравнению (3.5) рассчитайте изменение энтропии в ходе реакции нейтрализации при стандартных условиях $\Delta S^0_{\text{реакц}}$ и сделайте вывод о возможности протекания данного процесса в изолированных системах.

По уравнению (3.6) вычислите изменение энергии Гиббса $\Delta G^0_{\text{реакц}}$ в стандартных изобарно-изотермических условиях и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания данной реакции в неизолированных системах.

3.4. Выполните упражнения

3.4.1. Горение этана C_2H_6 протекает в соответствии с уравнением



Рассчитайте:

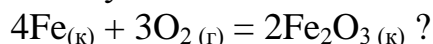
а) стандартную теплоту сгорания этана, если $\Delta H^0_{298}(C_2H_6) = -88,4$ кДж/моль; $\Delta H^0_{298}(CO_2) = -394$ кДж/моль, $\Delta H^0_{298}(H_2O_{(г)}) = -241,8$ кДж/моль. Составьте термохимическое уравнение данного процесса;

б) количество тепла, которое выделится при сгорании $11,2 \text{ м}^3 C_2H_6$ (н.у.).

3.4.2. Используя результаты расчета ΔH^0_p , полученные в задании 3.4.1(а), и табличные данные по стандартным энтропиям веществ, рассчитайте изменение изобарно-изотермического потенциала реакции (1) и сделайте вывод о возможности самопроизвольного окисления этана в стандартных условиях.

$S^0_{298}(C_2H_6) = 230,4$ Дж/моль·К, $S^0_{298}(O_2) = 205$ Дж/моль·К,
 $S^0_{298}(CO_2) = 213,8$ Дж/моль·К, $S^0_{298}(H_2O) = 188,7$ Дж/моль·К.

3.4.3. Возможен ли самопроизвольный процесс окисления железа в стандартных изобарно-изотермических условиях



Ответ подтвердите расчетом, используя значения следующих термодинамических функций: $\Delta H^0_{298}(Fe_2O_{3(к)}) = -822,2$ кДж/моль, $S^0_{298}(Fe_{(к)}) = 27,2$ Дж/моль·К, $S^0_{298}(O_{2(г)}) = 205,0$ Дж/моль·К, $S^0_{298}(Fe_2O_{3(к)}) = 90,0$ Дж/моль·К.

3.5. Выводы

3.5.1. Назовите способы определения и расчета тепловых эффектов химических реакций.

3.5.2. Какие термодинамические функции служат критерием самопроизвольного протекания процессов в изолированных и неизолированных системах?

Работа 4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. Цель работы

- 4.1.1. Усвоить основные понятия химической кинетики.
- 4.1.2. Установить факторы, влияющие на скорость химических реакций.
- 4.1.3. Рассмотреть влияние внешних условий на химическое равновесие.

4.2. Подготовка к работе

4.2.1. Теоретические сведения

Скорость химических реакции принято выражать изменением количества реагирующих веществ в единицу времени. Если химический процесс гомогенный, то количество вещества относят к единице объема системы; в гетерогенном процессе – к единице площади поверхности твердой фазы. Скорость химических реакций зависит от природы, концентрации реагирующих веществ, давления в случае газообразных веществ, температуры, присутствия катализатора и от площади соприкосновения реагирующих веществ для гетерогенных реакций.

При постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных коэффициентам перед формулами веществ в уравнении химической реакции – закон действия масс (К.М. Гульдберг и П. Вааге, 1867 г).

Так, для реакции $mA + nB = cC$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (4.1)$$

где k – константа скорости реакции,
 C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ, моль/л
 m и n – стехиометрические коэффициенты (коэффициенты в уравнении реакции перед веществами).

В случае гетерогенного процесса в кинетическое уравнение реакции закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазах.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается **правилом Вант-Гоффа**, согласно которому с повышением температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается обычно в 2 - 4 раза.

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10 °С, называется температурным коэффициентом γ . Математическое выражение правила Вант-Гоффа следующее:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.2)$$

где v_{t_2} , v_{t_1} – скорости реакции при температурах t_2 и t_1 .

Вещества, которые изменяют скорость химической реакции, но не расходуются в ходе её протекания, называются *катализаторами*. Положительные катализаторы ускоряют реакции, отрицательные катализаторы (*ингибиторы*) замедляют реакции. Суть действия положительных катализаторов сводится к снижению полной энергии активации процесса за счет образования промежуточных нестойких соединений.

Существуют реакции необратимые и обратимые. Обратимые реакции могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает состояние химического равновесия. Химическое равновесие характеризуется константой равновесия, которая зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Для гомогенной обратимой реакции $2\text{NO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$,

$$K = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{NO}]^2}{[\text{NO}_2]^2},$$

где K – константа равновесия,
 $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}]$ – равновесные концентрации соответствующих веществ.

Для гетерогенной обратимой реакции $\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})}$

$$K = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]}.$$

Изменение внешних условий (p , T) может направить процесс как в прямом, так и в обратном направлении. Происходит смещение равновесия. Влияние внешних факторов на положение равновесия выражается **принципом**

Ле Шателье: если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, то в системе происходят процессы, ослабляющие внешнее воздействие.

Повышение концентрации исходных веществ приводит к увеличению скорости прямой реакции; повышение концентрации продуктов реакции смещает равновесие в сторону обратной реакции.

При увеличении внешнего давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ; при уменьшении давления – в сторону большего числа молей газообразных веществ.

При нагревании равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении – в сторону экзотермической реакции.

Литература: [1- гл. 5, §5.1-5.5, гл. 7, §7.1-7.3,7.5];
[2 - гл. 6, §54-61, 63, 64, 66-68]; [5 - темы 2,3].

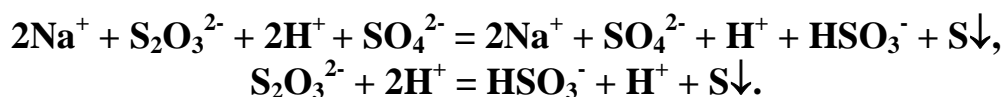
4.3. Рабочее задание

4.3.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Докажите возможность протекания процесса



при стандартной температуре ($T = 298 \text{ K}$). Согласно теории электролитической диссоциации выше написанное уравнение может быть представлено в полном и кратном молекулярно-ионном виде соответственно следующим образом:



Рассчитайте ΔG реакции, воспользовавшись формулой (3.6), и сделайте вывод о возможности протекания процесса. Термодинамические характеристики веществ, необходимые для расчета ΔG реакции, приведены в табл.8.

Таблица 8

Значения термодинамических функций

Вещество	ΔH_{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	-14
S	0	32

Убедившись в возможности протекания процесса взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой, изучите влияние концентрации тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) на скорость химической реакции. Признаком прохождения реакции является помутнение раствора вследствие выделения серы.

В штативе закрепите три бюретки, в которые налиты: в одну - раствор H_2SO_4 , в другую – дистиллированная H_2O , в третью – раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Приведите бюретки в рабочее состояние. Опыты проводите в соответствии с табл. 9.

Для первого опыта возьмите 2 пробирки: в одну налейте 1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2 мл H_2O , в другую 1 мл H_2SO_4 . Смешайте содержимое двух пробирок и определите время протекания реакции. Аналогично проделайте опыты 2 и 3.

Рассчитайте относительную скорость реакции для каждого опыта и результаты внесите в табл. 9.

Таблица 9

Зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия

Номер опыта	Объём, мл			Время помутнения раствора τ , с	Относительная скорость реакции $v = 1/\tau$, с^{-1}
	H_2SO_4	H_2O	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		
1	1	2	1		
2	1	1	2		
3	1	-	3		

Постройте график зависимости относительной скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, отложив скорость реакции v на оси ординат, а концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - на оси абсцисс.

Напишите кинетическое уравнение изученной реакции.

Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

4.3.2. Зависимость скорости реакции от температуры

Данную зависимость рассмотрите на примере той же практически необратимой реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой.

Возьмите две пробирки: в одну налейте из бюретки 1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2 мл H_2O , в другую - 1 мл H_2SO_4 . Растворы в течение 3-5 минут выдержите в водяной бане, температура которой на 20°C выше комнатной. Затем растворы двух пробирок смешайте и определите время появления помутнения. Данные для

комнатной температуры возьмите из табл. 9, опыт 1. Результаты опытов запишите в табл. 10.

Таблица 10

Зависимость скорости реакции от температуры

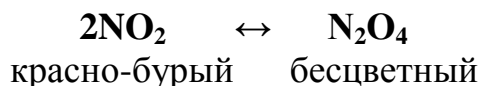
Температура опыта, °С	Время помутнения раствора τ , с	Относительная скорость реакции $\nu=1/\tau$, с ⁻¹	Температурный коэффициент	
			экспериментальный	теоретический
$t_1 =$ $t_2 =$				1,8

По экспериментальным данным рассчитайте увеличение скорости реакции, а затем температурный коэффициент по уравнению (4.2).

Сравните полученное значение температурного коэффициента с теоретическим, равным 1,8. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

4.3.3. Определение состояния термодинамического равновесия в системе и направленности химического процесса

В определенных условиях возможна реакция превращения красно-бурого диоксида азота в бесцветный N_2O_4 :



Пользуясь значениями термодинамических функций, приведенных в табл. 11, рассчитайте:

Таблица 11

Термодинамические функции

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К
NO_2	33,9	240
N_2O_4	9,4	304

1) тепловой эффект реакции при стандартных условиях ΔH^0_{298} и напишите термохимическое уравнение процесса;

2) изменение энтропии реакции ΔS^0_{298} ;

3) изменение энергии Гиббса реакции ΔG_{298}^0 . Определите направленность химического процесса при стандартных условиях;

4) температуру, при которой в системе наступит состояние термодинамического равновесия, помня, что термодинамическим условием состояния равновесия является равенство нулю ΔG_{298} , т.е.

$$\Delta H_{298, \text{реакц.}}^0 - T \cdot \Delta S_{298, \text{реакц.}}^0 = 0;$$
$$T = \Delta H_{298, \text{реакц.}}^0 / \Delta S_{298, \text{реакц.}}^0 \text{ К};$$

5) при какой температуре химический процесс пойдет в обратном направлении;

б) охарактеризуйте направленность процесса при температуре 80 °С, считав соответствующие значение $\Delta G_{\text{реакции}}$.

Рассчитайте константу равновесия К при температурах 25 °С и 80 °С, воспользовавшись соотношением

$$\Delta G_{\text{реакции}} = -RT \ln K,$$

устанавливающим связь между энергией Гиббса ($\Delta G_{\text{реакции}}$) и константой равновесия К. По величине константы равновесия определите, какая из реакций: прямая или обратная – идет с большей скоростью при температурах 25 °С и 80 °С.

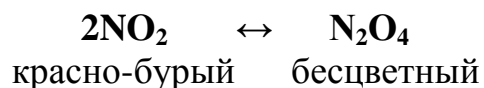
Как будет влиять увеличение и уменьшение температуры по сравнению с равновесной на увеличение выхода NO_2 и N_2O_4 ?

4.3.4. Влияние температуры на смещение химического равновесия

4.3.4.1. Получите диоксид азота по описанной ниже методике, в большую пробирку с отводной трубкой насыпьте немного медной стружки и налейте 1-1,5 мл концентрированной азотной кислоты. Соберите диоксид азота (NO_2) в термостойкую колбочку на 25-50 мл, закройте её плотно пробкой.

По изменению окраски газа в колбочке можно судить о смещении равновесия вправо (бледнеет окраска) – увеличение равновесной концентрации продукта реакции (N_2O_4), влево (темнеет окраска) – увеличение равновесной концентрации исходного вещества (NO_2).

Реакция превращения одного газа в другой происходит по уравнению



Опустите колбочку, содержащую газообразную систему, в стакан с горячей водой (75-80 °С). Наблюдайте за изменением окраски. Отметьте наступление в системе состояния равновесия. Что свидетельствует об этом?

Перенесите колбочку в заранее подготовленный стакан с ледяной водой. Отметьте наблюдаемый эффект и наступление состояния равновесия при этой температуре.

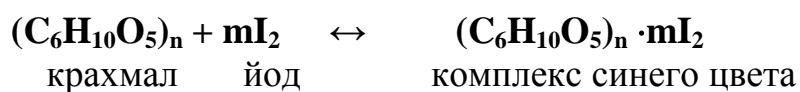
Равновесная концентрация какого из газов увеличивается при высокой и при низкой температурах?

Повторите нагревание и охлаждение системы (содержащейся в закрытой колбочке) несколько раз. Является ли процесс обратимым? Следует ли система за изменяющимися условиями? Являются ли равновесия при $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ истинными?

Сделайте вывод о том, как надо изменить температуру, чтобы сместить равновесие в системе вправо (больше получить N_2O_4), влево.

4.3.4.2. Рассмотрите влияние температуры на смещение равновесия на примере реакции взаимодействия йода с крахмалом, продуктом которой является комплекс, имеющий синюю окраску.

Схематически представим реакцию следующим образом:



По изменению окраски раствора можно судить о смещении равновесия: вправо (синяя окраска), когда происходит увеличение равновесной концентрации продуктов реакции, или влево (окраска практически исчезает) – происходит возрастание равновесной концентрации исходных веществ.

Возьмите пробирку, налейте в неё 1-2 мл йода, добавьте 1 мл воды и капните 2-3 капли крахмала. Обратите внимание, на окраску растворов йода и крахмала, а продукт реакции имеет синюю окраску.

Что свидетельствует о том, что в системе установилось состояние равновесия?

Нагрейте пробирку с раствором, а затем охладите её, опустив в стакан с водой, следите за изменением окраски.

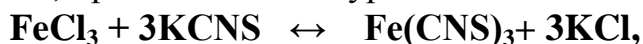
Сделайте вывод и обоснуйте:

1. Какой из процессов (прямой или обратный) сопровождается поглощением, выделением тепла? Как называются соответствующие процессы по тепловому эффекту?

2. Как надо изменить температуру, чтобы сместить равновесие вправо, влево?

4.3.5. Влияние концентрации веществ на химическое равновесие

На примере реакции, протекающей по уравнению



рассмотрите влияние в системе изменения концентраций реагирующих веществ на смещение химического равновесия. Соль $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски можно судить о смещении равновесия в ту или иную сторону.

В пробирку, на 3/4 заполненную дистиллированной водой, внесите по 2 капли FeCl₃ и KCNS и перемешайте. Содержимое разлейте поровну в 4 пробирки. В первую пробирку добавьте несколько капель раствора хлорида железа, во вторую – роданида калия, в третью – хлорида калия, четвертую оставьте для сравнения.

Результаты наблюдения и выводы внесите в табл. 12.

Таблица 12

Влияние концентрации веществ на химическое равновесие

Добавляемое вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия (вправо, влево)
FeCl ₃ KCNS KCl		

Сделайте выводы:

1. Какой является данная реакция, обратимой или необратимой?
2. Как влияет изменение концентрации веществ на смещение химического равновесия?

4.3.6. Влияние давления на химическое равновесие (теоретически)

Рассмотрим на примере реакции:



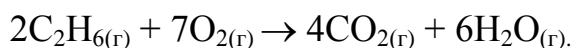
влияние изменения давления над системой на выход продукта реакции.

Увеличение давления будет способствовать увеличению скорости прямой реакции и, следовательно, увеличению выхода продуктов реакции.

Подтвердите это расчетами по увеличению скорости прямой и обратной реакций, воспользовавшись кинетическими уравнениями прямого и обратного процесса.

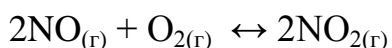
4.4. Выполните упражнения

4.4.1. Напишите кинетическое уравнение процесса:



Рассчитайте, как изменится скорость реакции: а) при увеличении концентрации кислорода в 2 раза; б) при увеличении давления в 2 раза; в) при уменьшении температуры от 100 до 80 °С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

4.4.2. Равновесие реакции

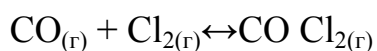


установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}] = 0,48$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,24$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,12$ моль/л.

1. Определите исходные концентрации NO и O_2 и константу химического равновесия.

2. Укажите, как надо изменить внешние условия (температуру, концентрацию, давление), чтобы равновесие реакции сместить в сторону образования NO_2 .

4.4.3. При увеличении давления в системе:



в 4 раза скорость реакции возрастает в _____ раз(а). Выберите вариант ответа и подтвердите его расчетами.

а) 16, б) 8, в) 4, г) 2.

4.5. Выводы

4.5.1. Отметьте основные факторы, влияющие на скорость химических реакций.

4.5.2. Объясните практическое значение возможности смещения равновесия при изменении внешних условий.

Работа 5. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

5.1. Цель работы

5.1.1. Научиться производить расчеты, связанные с разными способами выражения концентрации растворов.

5.1.2. Познакомиться с расчетным методом определения температуры замерзания и кипения растворов.

5.2. Подготовка к работе

5.2.1. Теоретические сведения

Одной из важнейших характеристик растворов является концентрация (содержание растворенного вещества в растворе), которая может быть выражена различными способами. Рассмотрим некоторые из них.

Массовая доля (w) показывает массу растворенного вещества, содержащегося в 100 г раствора и выражается в долях единицы и процентах.

$$w = \frac{m_A}{m} \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

где m_A – масса растворенного вещества, г; m – масса раствора, г.

Так как масса раствора равна произведению объема раствора V на его плотность ρ , то

$$w = \frac{m_A}{\rho \cdot V} \cdot 100\% .$$

Молярная концентрация (молярность – C_M) раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m_A}{M \cdot V}, \text{ моль/л}, \quad (5.2)$$

где m_A – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

Моляльность раствора (C_m) показывает количество растворенного вещества, находящегося в 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m_A}{M \cdot m_B} \cdot 1000, \text{ моль/1000 г}, \quad (5.3)$$

где m_A – масса растворенного вещества, г; M – его молярная масса, г/моль; m_B – масса растворителя, г.

Важной характеристикой жидкости является давление пара над её поверхностью, величина которого зависит от температуры, природы жидкости, а для растворов – и от концентрации растворенного вещества. Давление пара индивидуальных жидкостей может быть определено по таблицам или номограммам. Для растворов нелетучих веществ в летучем растворителе давление пара растворителя над раствором определяется по закону Рауля:

$$P_B = N_B \cdot P_0, \quad (5.4)$$

где P_0 – давление пара над чистым растворителем; P_B – парциальное давление насыщенного пара растворителя B над раствором; N_B – мольная доля растворителя в растворе.

Пример 1

Вычислить молярность и моляльность раствора, в котором массовая доля CuSO_4 равна 10%. Плотность раствора 1107 г/л.

Решение. Молярная масса CuSO_4 составляет 160 г/моль. В 100 г раствора с $\omega = 10\%$ содержится 10 г CuSO_4 и 90 г воды, следовательно, моляльность раствора CuSO_4 равна:

$$C_m = \frac{10 \cdot 1000}{160 \cdot 90} = 0,7 \text{ моль/1000г H}_2\text{O}.$$

Масса 1 л раствора равна: $m = \rho \cdot V = 1107 \text{ г/л} \cdot 1 \text{ л} = 1107 \text{ г}$, в этой массе раствора содержится $(1107 \cdot 10)/100 = 110,7 \text{ г CuSO}_4$, что составляет $110,7 \text{ г} / 160 \text{ г/моль} = 0,69 \text{ моль}$, следовательно, молярная концентрация $C_M = 0,69 \text{ моль/л}$.

Пример 2

Будет ли опасна концентрация паров этилового спирта C_2H_5OH при температуре $T=270\text{ K}$ и общем давлении 101325 Па ?

Рассчитайте время образования минимальной взрывоопасной концентрации паров этой жидкости при заданной температуре, если испарение C_2H_5OH протекает в помещении объёмом 250 м^3 с поверхности 5 м^2 со скоростью $3,05 \cdot 10^{-4}\text{ кг/м}^2\cdot\text{с}$.

Решение. По справочным таблицам определим давление пара (P_n) и область воспламенения (φ_n^0 и φ_B^0) этилового спирта при $T=270\text{ K}$: $P_n = 1333,2\text{ Па}$, $\varphi_n^0 = 3,28\%$, $\varphi_B^0 = 18,95\%$.

Рассчитаем фактическую концентрацию паров спирта φ_ϕ^0 при заданной температуре: $\varphi_\phi^0 = \frac{P_n \cdot 100}{P_{\text{ОБЩ}}}$, $\varphi_\phi^0 = \frac{1333,2 \cdot 100}{101325} = 1,31(\%)$.

Если $\varphi_\phi^0 < \varphi_n^0$, необходимо определить предельно допустимую взрывобезопасную концентрацию паров (ПДВК): $\text{ПДВК} = K_B \cdot \varphi_n^0$, где K_B – коэффициент безопасности, равный для аппаратов, в которых не предусмотрено применение источников зажигания, $0,5$.

В нашем случае:

$\text{ПДВК} = 0,5 \cdot 3,28 = 1,64\%$. $\varphi_\phi^0 < \text{ПДВК}$, следовательно, концентрация паров этилового спирта при данной температуре безопасна.

Выразим φ_n^0 в кг/м^3 (φ_n'), воспользовавшись формулой

$$\varphi_n' = \frac{M \cdot \varphi_n^0}{V_t \cdot 100}, \quad (5.5)$$

где M – молярная масса паров жидкости, кг/м^3 ; V_t – молярный объём пара при заданных условиях, м^3 .

$M(C_2H_5OH) = 46\text{ кг/м}^3$.

При температуре 270 K :

$$v_t = \frac{P^o \cdot V^o \cdot T}{T^o \cdot P} = \frac{1013 \cdot 224 \cdot 270}{2731013} = 22,15\text{ м}^3.$$

Отсюда: $\varphi_n' = (46 \cdot 3,28) / (22,15 \cdot 100) = 0,068\text{ кг/м}^3$.

Определим массу спирта, которую нужно испарить, чтобы в помещении объёмом 250 м^3 образовалось φ_n' : $m(C_2H_5OH) = 0,068 \cdot 250 = 17\text{ кг}$.

Определим время образования минимальной взрывоопасной концентрации паров: $\tau = \frac{m}{S \cdot W_{\text{ИСП}}}$,

где S – площадь испарения, м^2 ; $W_{\text{ИСП}}$ – скорость испарения, $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$.

$$\tau = \frac{17}{5 \cdot 3,05 \cdot 10^{-4}} = 1,11 \cdot 10^4\text{ с}.$$

Жидкость замерзает, когда давление насыщенного пара над жидкой фазой становится таким же, как над твердой фазой, и кипит при температуре, когда давление насыщенного пара над жидкостью достигает внешнего давления. Для растворов характерно понижение давления пара, а следовательно, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения по сравнению с чистым растворителем.

Пример 3

При некоторой температуре давление пара над раствором, содержащим 62 г фенола C_6H_5OH в 60 моль эфира, равно $0,507 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте давление пара эфира при этой температуре.

Решение. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором согласно *закону Рауля* выражается соотношением

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_A = \frac{v_A}{v_A + v_B}, \quad (5.6)$$

где P^0 – давление пара над чистым растворителем, Па;

P – давление пара растворителя над раствором, Па;

v_A – количество растворенного вещества, моль;

v_B – количество растворителя, моль;

N_A – мольная доля растворенного вещества.

$$M(C_6H_5OH) = 94 \text{ г/моль}, \quad v_A = \frac{62}{94} = 0,66 \text{ моль}$$

$$\frac{P^0 - 0,507 \cdot 10^5}{P^0} = \frac{0,66}{60 + 0,66}$$

$$P^0 = 0,513 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Пример 4

Определите температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола. Эбулиоскопическая ($K_{\text{Э}}$) и криоскопическая ($K_{\text{К}}$) константы бензола соответственно равны 2,57 и 5,1. Температура кипения чистого бензола $80,2^\circ\text{C}$, температура замерзания $-5,4^\circ\text{C}$.

Решение. По закону Рауля следует, что

$$\Delta t_{\text{ЗАМ.}} = K_{\text{К}} \cdot C_{\text{м}},$$

$$\Delta t_{\text{КИП.}} = K_{\text{Э}} \cdot C_{\text{м}},$$

где $\Delta t_{\text{ЗАМ}}$ и $\Delta t_{\text{КИП}}$ – соответственно понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора, $C_{\text{м}}$ – моляльная концентрация (см. формулу (4.3)).

$$M(C_6H_5NO_2) = 123 \text{ г/моль}, \quad C_m = \frac{1 \cdot 1000}{123 \cdot 10} = 0,813 \text{ моль/1000г бензола.}$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 2,57 \cdot 0,813 = 2,09 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Температура кипения раствора нитробензола в бензоле $t_{\text{кип}} = 80,20 + 2,09 = 82,29 \text{ }^\circ\text{C.}$

$$\Delta t_{\text{зам}} = 5,1 \cdot 0,813 = 4,14 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Температура замерзания раствора $t_{\text{зам}} = 5,4 - 4,14 = 1,26 \text{ }^\circ\text{C.}$

Электролиты отклоняются от законов Рауля, так как эти вещества распадаются в растворах на ионы и, следовательно, число частиц в растворе возрастает. Растворы электролитов замерзают при более низких, а кипят при более высоких температурах по сравнению с растворами неэлектролитов. Для раствора электролита, то есть с учетом электролитической диссоциации для расчета $t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$, необходимо использовать следующие формулы:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = i \cdot K_k \cdot C_m, \quad \Delta t_{\text{кип.}} = i \cdot K_3 \cdot C_m, \quad \pi = i \cdot C \cdot R \cdot T,$$

где i - изотонический коэффициент.

Литература: [1- гл. 6, § 39-41, гл. 7, § 42-47];

[2 - гл. 7, § 76-80, § 81-92].

5.3. Рабочее задание

5.3.1. Рассчитайте время образования минимальной взрывоопасной концентрации паров бензола C_6H_6 в помещении объемом 350 м^3 при $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, если испарение протекает с поверхности 3 м^2 со скоростью $3,22 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$.

Будет ли опасна концентрация паров бензола при этой температуре, если общее давление составляет 100550 Па ?

5.3.2. Рассчитайте молярность и моляльность раствора, в котором массовая доля серной кислоты равна 15%. Плотность раствора 1100 г/л .

5.3.3. Определите давление пара водного раствора гидроксида калия ($\omega=5\%$) при $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Давление пара воды при этой температуре равно 12334 Па . Изотонический коэффициент КОН равен 1,87.

Вычислите температуру кипения этого раствора, если для воды $K_3=0,52^\circ$.

5.3.4. *Антифризами* называют растворы с пониженной температурой замерзания, применяемые в системах охлаждения автомобилей.

Вычислите, сколько литров этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$ необходимо прибавлять на каждый килограмм воды для приготовления антифриза с температурой замерзания $-15 \text{ }^\circ\text{C}$. Плотность этиленгликоля 1116 г/л .

5.4. Выполните упражнения

5.4.1. Молярная масса неэлектролита, раствор 9,2 г которого в 400 г воды замерзает при $-0,93^{\circ}\text{C}$ ($K = 1,86$ град·кг/моль), равна ____ г/моль?

5.4.2. При какой температуре замерзает раствор метанола, содержащий 6,4 г спирта в 400 г воды, если $K_{\text{воды}} = 1,86$ град·кг/моль?

5.4.3. Молярная концентрация имеет размерность...

1) моль/л, 2) г/моль, 3) моль/кг, 4) % .

5.5. Выводы

5.5.1. Перечислите способы выражения концентрации растворов.

5.5.2. Отметьте, какие свойства растворов и как зависят от концентрации.

Работа 6. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

6.1. Цель работы

6.1.1. Познакомиться с характерными свойствами водных растворов электролитов.

6.1.2. Овладеть методикой определения pH и расчета степени диссоциации кислот и оснований.

6.2. Подготовка к работе

6.2.1. Теоретические сведения

Электролитами называют вещества, молекулы которых в растворах диссоциируют на ионы: положительно заряженные (катионы) и отрицательно заряженные (анионы). Этот процесс называется электролитической диссоциацией. В водных растворах диссоциация происходит под воздействием полярных молекул воды.

Электролиты бывают сильные и слабые. Количественной мерой диссоциации слабых электролитов является степень диссоциации α и константа диссоциации $K_{\text{дисс}}$.

Степень электролитической диссоциации α представляет собой отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул электролита. *Сильные электролиты* диссоциируют полностью ($\alpha = 1$), а *слабые* – частично ($\alpha \ll 1$).

К сильным электролитам относятся **соли, щелочи** и ряд кислот: **соляная, разбавленная серная, азотная** и некоторые другие. При растворении в воде

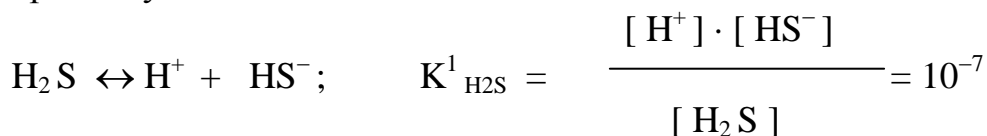
они распадаются на анионы и катионы, причем катионом в растворах кислот является H^+ , анионом в растворах оснований - OH^- .



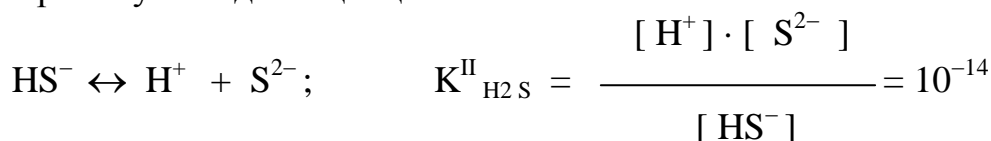
Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато и обратимо. Каждая ступень диссоциации характеризуется соответствующей константой диссоциации. Чем меньше величина константы диссоциации, тем слабее электролит (табл. П. 2.2.).

Двухосновная слабая сероводородная кислота диссоциирует в две ступени.

Первая ступень диссоциации

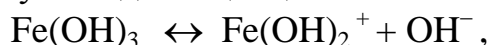


Вторая ступень диссоциации



Трехкислотный слабый электролит - гидроксид железа (III) диссоциирует в три ступени.

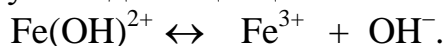
Первая ступень диссоциации



вторая ступень диссоциации

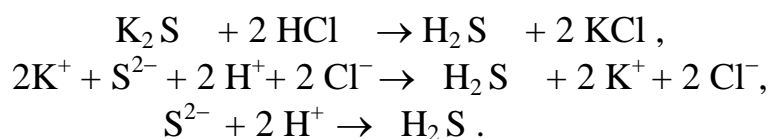
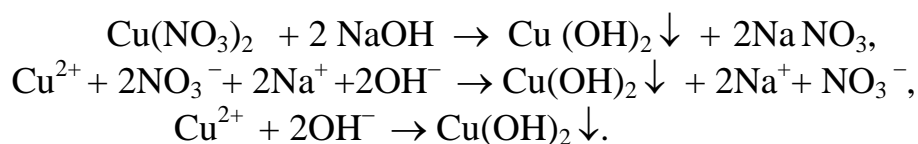


третья ступень диссоциации



Ионно-молекулярные равновесия в растворах электролитов

Реакции в растворах электролитов сопровождаются взаимодействием ионов и протекают в том случае, если образуются нерастворимые или плохо диссоциирующие вещества (**осадки, газы, слабые электролиты**). При написании ионно-молекулярных уравнений растворимые сильные электролиты записываются в виде ионов, а нерастворимые, плохо диссоциирующие вещества - в виде молекул (табл. П. 2.3).



Кислотно-основные равновесия

Вода в незначительной степени диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , и в любом водном растворе при $T = 298 \text{ K}$ **ионное произведение воды (K_w)** равно: $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Отсюда следует, что: *в нейтральной среде* $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л;

в кислой среде $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л; *в щелочной среде* $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Реакция среды характеризуется через водородный показатель

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+], \\ [\text{H}^+] &= 10^{-\text{pH}}. \end{aligned}$$

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

Измеряя pH раствора известной концентрации, можно вычислить степень диссоциации вещества или электролита.

Пример 1

Раствор плавиковой кислоты HF с концентрацией 0,1 моль/л имеет $\text{pH} = 2,09$, что соответствует $[\text{H}^+] = 10^{-2,09}$ моль/л. Поскольку при диссоциации одной молекулы HF образуется один ион водорода, то $[\text{HF}]$ продиссоциировавших равна $[\text{H}^+]$ и, следовательно,

$$\alpha = [\text{H}^+] / [\text{HF}] = 10^{-2,09} / 10^{-1} = 0,082.$$

Пример 2

Раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,01 моль/л имеет $\text{pH} = 12$, что соответствует $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ моль/л. Концентрация продиссоциировавших молекул NaOH равна $[\text{OH}^-]$, которая может быть вычислена из ионного произведения воды:

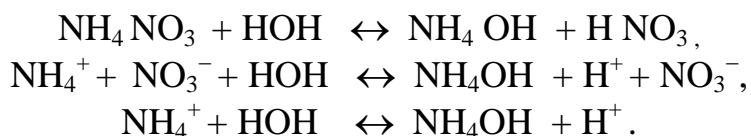
$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-12} = 10^{-2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Степень диссоциации гидроксида натрия $\alpha = 0,01 / 0,01 = 1$, что соответствует сильному электролиту.

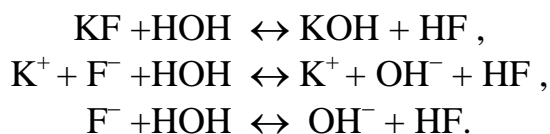
Равновесия в растворах гидролизующихся солей

При растворении в воде солей, образованных **слабыми кислотами и слабыми основаниями**, изменяется реакция среды вследствие того, что соли **подвергаются гидролизу**.

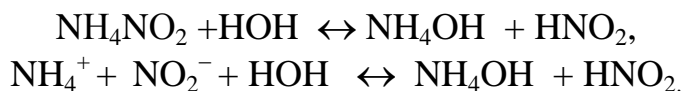
Нитрат аммония, образованный слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HNO_3 , гидролизуеться по катиону, в результате чего в растворе накапливаются свободные ионы H^+ и реакция среды становится кислой.



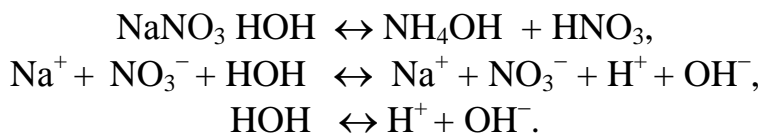
Фторид калия, образованный сильным основанием KOH и слабой кислотой HF , гидролизуеться по аниону, в растворе накапливаются ионы OH^- , и реакция среды становится щелочной.



Нитрат аммония образован слабым основанием NH_4OH и слабой кислотой HNO_2 , гидролизуеться как по катиону, так и аниону. В данном случае pH среды практически не меняется, если $K_{\text{дисс}}$. Вещества близки, а практически определяется более сильным электролитом.



Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, и pH среды их растворов не меняется, например:



Литература: [1- гл. 6, § 39-41, гл. 7, § 42-47];
[2 - гл. 7, § 76-80]; [6 – тема 1].

6.3. Рабочее задание

6.3.1. Проведение практически необратимых реакций двойного обмена

Получите у преподавателя вариант рабочего задания в соответствии с табл. 13.

Таблица 13

Перечень реактивов к рабочему заданию

Вариант	Задание 6.3.1.	Задание 6.3.4
1	Na_2CO_3 , FeCl_3 , HCl , NaOH	NH_4Cl , Na_2SiO_3
2	Na_2SiO_3 , CaCl_2 , HCl , K_2CO_3	CuCl_2 , Na_2SO_3
3	K_2CO_3 , CuSO_4 , HNO_3 , KOH	ZnCl_2 , Na_2SiO_3
4	Na_2SiO_3 , MgCl_2 , H_2SO_4 , K_2CO_3	KNO_3 , Na_3PO_4
5	Na_2CO_3 , HNO_3 , CaCl_2 , KOH	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, FeCl_3

Из набора реактивов, предложенных к заданию 6.3.1. вам следует выбрать по два таких, чтобы провести между ними три реакции, идущие с образованием:

- газообразного вещества,
- нерастворимого вещества,
- слабого электролита.

Проведите эти реакции и напишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной форме уравнения этих реакций.

6.3.2. Колориметрические методы определения pH

Данный метод основан на изменение окраски индикаторов в зависимости от реакции среды. Начертите табл.14 для внесения данных эксперимента.

В три пробирки до половины объёма налейте воды и добавьте по 2-3 капли метилоранжа, фенолфталеина и универсального индикатора. Занесите в таблицу окраску индикаторов, считая среду в воде нейтральной.

Содержимое каждой пробирки разделите на две части. Отметьте окраску индикаторов в кислой среде, добавив по 1 мл кислоты, и в щелочной, добавив по 1 мл щелочи. Данные занесите в таблицу.

Таблица 14

Окраска индикаторов в разных средах

Название индикатора	Окраска индикатора в различных средах		
	Нейтральная	Кислая	Щелочная

Метилоранж			
Фенолфталеин			
Универсальный			

6.3.3. Измерение рН раствора электролита электрометрическим методом и вычисление степени его диссоциации

Ознакомьтесь с правилами работы на иономере универсальном ЭВ-74.

Налейте в стакан 30-40 мл раствора в соответствии с вариантом рабочего задания (табл. 15).

Таблица 15

Варианты рабочего задания

Номер варианта	Реактив	Концентрация, моль/л
1	CH ₃ COOH	0,1
2	CH ₃ COOH	0,001
3	HCl	0,01
4	NaOH	0,01
5	NH ₄ OH	0,1
6	NH ₄ OH	0,001

Вначале определите рН раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги, а затем на иономере ЭВ-74. По известной молярной концентрации и значению рН раствора электролита рассчитайте степень его диссоциации (см. пример 1). По вычисленному значению степени диссоциации укажите, к сильным или слабым электролитам относится данное вещество.

6.3.4. Гидролиз солей

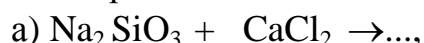
В две пробирки налейте до половины объема воды. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите рН. Добавьте в пробирки 1-2 мл раствора солей, предложенных в варианте рабочего задания (табл. 13).

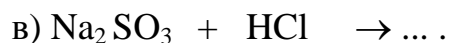
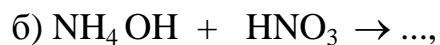
Отметьте, изменился ли рН растворов. Отметьте его значение. Напишите уравнение гидролиза солей в молекулярной и молекулярно-ионной форме и объясните, почему растворы солей могут иметь кислую, щелочную или нейтральную реакцию.

6.4. Выполните упражнения

6.4.1. Вычислите рН растворов HNO₂ (C_м = 0,1 моль/л, α = 0,1) и NaOH (C_м = 0,01 моль/л; α = 1).

6.4.2. Напишите молекулярные, полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения реакций:





6.4.3. Какие из солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , Na_2SiO_3 подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какую реакцию среды имеют растворы этих солей?

6.5. Выводы

6.5.1. Назовите достоинство и недостаток колориметрического метода определения реакции среды растворов. Отметьте преимущество электрометрического метода измерения рН.

6.5.2. Объясните изменения рН растворов различных солей по сравнению с водой.

Работа 7. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

7.1. Цель работы

7.1.1. Изучить классификацию, методы получения и характерные свойства гетерогенных дисперсных систем.

7.1.2. Установить причины устойчивости и условия коагуляции коллоидных систем.

7.2. Подготовка к работе

7.2.1. Повторите основные положения химической термодинамики.

7.2.2. Повторить свойства растворов электролитов, реакции двойного обмена, гидролиз солей.

7.2.3. Теоретические сведения

Гетерогенными называются системы, состоящие из двух (или более) веществ, из которых одно (дисперсная фаза) диспергировано в другом (дисперсионной среде) и отделено от него поверхностью раздела.

В отличие от истинных растворов (молекулярных и ионных), являющихся однофазными, равновесными, термодинамически устойчивыми, гетерогенные дисперсные системы многофазны, термодинамически неустойчивы.

Причиной неустойчивости гетерогенных дисперсных систем является большая свободная поверхностная энергия E на границе раздела ($E = \sigma \cdot S$, где σ – удельная свободная поверхностная энергия, S – общая площадь поверхности всех частиц дисперсной фазы). Самопроизвольное уменьшение величины E может привести к двум противоположным явлениям: разрушению системы или её стабилизации.

Уменьшение свободной поверхностной энергии E за счет слипания частиц (уменьшение S) приводит к их укрупнению (коагуляция), оседанию (седиментация), что ведет к **разрушению гетерогенной дисперсной системы**.

Стабилизация системы может происходить за счёт адсорбции ионов и молекул на границе раздела фаз. **Адсорбция** – увеличение концентрации веществ в поверхностном слое по сравнению с объемом. Процесс адсорбции происходит самопроизвольно, сопровождается уменьшением удельной поверхностной энергии σ , уменьшением свободной поверхностной энергии E и стабилизацией системы.

Несмотря на принципиальную неустойчивость, некоторые гетерогенные дисперсные системы могут существовать довольно долго и не разрушаться.

Основные факторы устойчивости гетерогенных дисперсных систем:

1) кинетический – обусловлен малым размером частиц дисперсной фазы, тепловое движение которых поддерживает существование системы;

2) структурно-механический или адсорбционно-сольватный - обусловлен образованием на поверхности частиц адсорбционных слоев молекул, которые препятствуют объединению частиц.

Вещества, снижающие свободную поверхностную энергию за счёт адсорбции, называются поверхностно-активными (ПАВ).

Органические ПАВ имеют *дифильное строение*: их молекулы содержат полярные группы X ($-\text{OH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{NH}_2$ и др.) и достаточно большой углеводородный радикал R (число атомов углерода $C > 10-12$). Дифильный характер молекул ПАВ обуславливает два явления: адсорбцию ПАВ на межфазной границе и агрегацию молекул в мицеллы.

ПАВ, имеющие в своём составе гидрофильные и гидрофобные группы, располагаются на межфазной поверхности таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе (вода), а неполярная – к неполярной (воздух, масло и др.).

Таким образом, адсорбция ПАВ на границе раздела фаз меняет природу поверхности и, следовательно, влияет на ее смачивание молекулами дисперсной среды;

3) ионно-электростатический – обусловлен возникновением двойного электрического слоя (адсорбция ионов) вокруг частиц, затрудняющего их объединение из-за действия сил электростатического отталкивания.

Чаще всего эти факторы действуют одновременно с преобладанием одного из них.

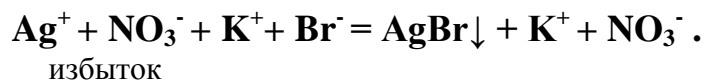
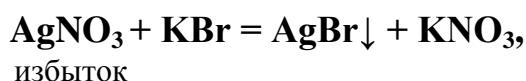
Схема строения коллоидной мицеллы бромидов серебра, полученного при взаимодействии бромидов калия с избытком нитрата серебра.

Определите:

- 1) составные части коллоидной частицы, мицеллы;
- 2) заряд коллоидной частицы и факторы агрегативной устойчивости золя;

3) среди приведенных солей - NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄ - электролит с наименьшим порогом коагуляции, ионы - коагуляторы.

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



Укажите составные части коллоидной мицеллы.

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

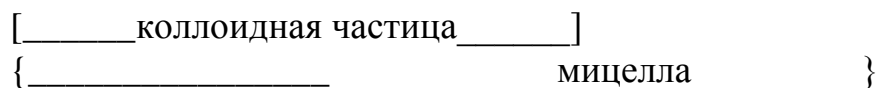
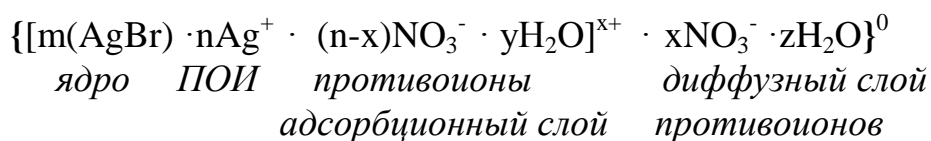
Потенциалобразующие ионы (ПОИ) – ионы, родственные ядру и находящиеся в растворе в избытке. Это ионы Ag⁺ (**nAg⁺ - потенциалобразующие ионы**).

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 (**xNO₃⁻**) образует **диффузный слой**.

Таким образом, **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 диффузного 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 **электрокинетическим или ζ (дзета) потенциалом**. Он характеризует диффузную часть двойного электрического слоя и определяет электрический фактор агрегативной устойчивости коллоидной системы.

Система может быть разрушена при снятии фактора устойчивости. Различают **кинетическую и агрегативную устойчивость**. Под кинетической устойчивостью понимают сохранение равномерности распределения частиц в объеме системы, а под агрегативной – сохранение во времени размера частиц дисперсной фазы. Нарушение агрегативной устойчивости приводит к снижению кинетической устойчивости и соответственно к разрушению системы. На практике для коагуляции дисперсной системы чаще всего используют электролиты. Минимальная концентрация электролита-коагулянта, вызывающая коагуляцию, называют **порогом коагуляции**.

Из набора электролитов: NaCl, FeCl₃, Al₂(SO₄)₃, Na₃PO₄, Ca(NO₃)₂ для вышеприведенной коллоидной системы бромида серебра наиболее эффективным будет тот, который содержит ион-коагулятор, имеющий наибольший заряд, то есть это PO₄³⁻.

Литература: [1-§ 8.7]; [2-§§ 105-114]; [6 – тема 5].

7.3. Рабочее задание

7.3.1. 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 суспензий.

Сравните время расслаивания суспензий и определите роль высокомолекулярного вещества желатина.

7.3.2. Получение и стабилизация эмульсии масла в воде

Возьмите две пробирки. В одну из них налейте ~ 2 мл раствора стеарата натрия ($\omega = 3 \%$), 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 дисперсных систем в данном опыте. Сравните время расслаивания эмульсии в двух пробирках. Объясните стабилизирующее действие стеарата натрия. Графически изобразите стабилизацию эмульсии «масло-вода» поверхностно-активным веществом.

7.3.3. Получение золь иодида серебра с разноимённым зарядом частиц

Коллоидные системы можно получить – диспергированием (дроблением вещества до размера коллоидных частиц) и конденсацией (переходом молекулярных и ионных растворов в коллоидные), например, проведением реакции обмена в разбавленных растворах, сопровождающейся получением труднорастворимых веществ.

Налейте в пробирку 2 мл раствора KI ($C_M=0,05$ моль/л) и медленно при встряхивании добавьте 3-4 капли раствора $AgNO_3$ ($C_M=0,05$ моль/л). Обратите внимание на опалесценцию золя AgI , связанную со способностью коллоидных растворов рассеивать свет. Повторите опыт, взяв избыток $AgNO_3$ (2 мл) и добавив 3-4 капли раствора KI.

Напишите уравнение реакции получения AgI в молекулярной, ионно-молекулярной форме. Изобразите строение мицеллы AgI , укажите её составные части, заряд коллоидной частицы золя, полученного в избытке KI и избытке $AgNO_3$.

Определите знак заряда коллоидных частиц AgI экспериментально. Для этого возьмите два листка фильтровальной бумаги и нанесите на них по капле золя AgI из одной и другой пробирки.

7.3.4. 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 $FeCl_3$ ($\omega=5\%$), прокипятите 1-2 минуты. Обратите внимание на изменение цвета раствора и объясните с чем это связано.

Напишите уравнение гидролиза $FeCl_3$ в молекулярной, ионно-молекулярной форме. Напишите формулу мицеллы $Fe(OH)_3$, графически изобразите её. Отметьте составные части мицеллы, границы возникновения электрокинетического ζ -потенциала.

7.3.5. Коагуляция коллоидного раствора $Fe(OH)_3$

В две 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 – Na_2SO_4 . 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 его зарядом? Какая связь существует между электрокинетическим ζ -потенциалом и агрегативной устойчивостью коллоидных систем?

7.4. Выполните упражнения

7.4.1. 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 мицеллы сульфата бария, отвечающей 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 зольей BaSO_4 ; назовите ионы-коагуляторы. Расположите электролиты-коагуляторы в порядке возрастания их порогов коагуляции.

7.4.2. Дисперсная система, состоящая из двух взаимно нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, называется ...

а) золь, б) гидрозоль, в) суспензия, г) эмульсия.

7.4.3. Примером системы, в которой дисперсионная среда и дисперсная фаза – жидкости, является ...

а) аэрозоль, б) желе, в) майонез, г) туман.

7.5. Выводы

7.5.1. Укажите причину принципиальной неустойчивости гетерогенных дисперсных систем.

7.5.2. Назовите основные факторы агрегативной устойчивости коллоидных систем и условия коагуляции.

Работа 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

8.1. Цель работы

8.1.1. Познакомиться с отличительными особенностями окислительно-восстановительных реакций и научиться рассчитывать коэффициенты в их схемах методом электронного баланса.

8.1.2. Выяснить влияние среды на течение окислительно-восстановительных реакций.

8.1.3. Научиться определять окислитель и восстановитель данной реакции и оценивать окислительно-восстановительные свойства веществ.

8.2. Подготовка к работе

8.2.1. Теоретические сведения

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов в молекулах реагирующих веществ. Такие реакции лежат в основе многих процессов, имеющих место в природе и технике, в том числе в основе процессов горения.

Степень окисления - это формальный заряд атома в соединении, вычисляемый исходя из предположения, что все его связи ионные, то есть валентные электроны полностью переходят к атомам с большей электроотрицательностью.

Изменение степеней окисления при протекании окислительно-восстановительных реакций обусловлено переходом электронов от атомов одного элемента к атомам другого элемента. Процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления, называется *окислением*. Процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления, называется *восстановлением*. Атомы, молекулы и ионы, отдающие электроны, являются *восстановителями*, принимающие электроны – *окислителями*.

Если соединение содержит атом в низшей степени окисления, то в реакции оно может быть только восстановителем, если в высшей степени окисления – только окислителем, если в промежуточной степени окисления – может быть как окислителем, так и восстановителем в зависимости от второго участника окислительно-восстановительного процесса.

Большинство типичных окислителей и восстановителей являются пожароопасными, т.к. в силу своих свойств благоприятствуют возникновению или развитию пожара.

Например, многие сильные окислители (HNO_3 , H_2SO_4 , KClO_3 , CrO_3 , жидкий O_2 и др.) являются негорючими веществами, но способствуют самовозгоранию горючих материалов. При их контакте с органическими веществами начинает протекать экзотермическая окислительно-восстановительная реакция, которая приводит к нагреванию материалов и, как следствие, к их самовозгоранию.

Суть пожарной опасности восстановителя состоит в том, что некоторые из них способны: а) легко воспламениться и самостоятельно гореть (H_2S , NH_3 , H_2 и др.); б) образовывать при взаимодействии с другими соединениями горючие вещества (Al , Zn и др. при взаимодействии с разбавленными кислотами); в) самовозгораться при контакте с водой (Na , K , Ca ; Al и Zn в виде пыли, порошков; гидриды NaNH_2 , KNH_2 , CaH_2 и др.); г) самовозгораться при контакте с кислородом воздуха (уголь, сульфиды).

В зависимости от того, где находятся окислитель и восстановитель (в составе одной молекулы или в молекулах различных веществ), различают три типа окислительно-восстановительных реакций: *внутримолекулярные*, *межмолекулярные*, *реакции диспропорционирования*. Внутримолекулярные реакции от-

ражают процессы термического разложения веществ, часто протекающие со взрывом.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

- 1) записывают формулы исходных веществ и продуктов реакции;
- 2) определяют степень окисления каждого атома;
- 3) составляют схемы, отражающие процесс передачи электронов, устанавливают число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем;

- 4) определяют коэффициенты у восстановителя и окислителя, считая, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем по правилу нахождения наименьшего общего кратного;

- 5) уравнивают количества всех остальных атомов в следующем порядке:
 - а) количество атомов металла, не изменивших степень окисления (слева направо), б) ионы кислотных остатков, не изменивших степень окисления (справа налево), в) количество ионов водорода;

- б) осуществляют проверку правильности расстановки коэффициентов подсчетом общего количества атомов кислорода в левой и правой частях уравнения реакции.

Литература: [1 - гл. 9; § 9.1]; [2 - гл. 9; §§ 93-100, гл. 16, §§ 190-192]; [7].

8.3. Рабочее задание

8.3.1. Окислительно-восстановительные процессы с участием простого вещества

Возьмите две пробирки, в одну налейте 2-3 мл раствора сульфата меди CuSO_4 , а в другую – столько же раствора иодида калия KI . Внесите в первую пробирку образец железа, во вторую 0,5-1 мл раствора брома Br_2 . Отметьте свои наблюдения, напишите схемы реакций, составьте электронные уравнения процессов окисления и восстановления, укажите окислитель и восстановитель, рассчитайте коэффициенты в уравнениях реакций.

8.3.2. Окислительные свойства азотной кислоты (опыт проводить в вытяжном шкафу)

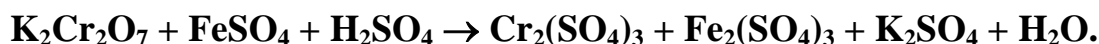
Поместите в пробирку немного мелких стружек меди и прибавьте раствор концентрированной азотной кислоты. Наблюдайте образование бурого оксида азота (IV). Голубая окраска раствора свидетельствует о появлении в нем ионов Cu^{2+} .

Повторите опыт, заменив концентрированную азотную кислоту разбавленной. При этом выделяется бесцветный оксид азота (II), буреющий на воздухе. (Для ускорения реакции реакцию смесь следует слегка подогреть).

Напишите уравнения реакций, определите коэффициенты методом электронного баланса; укажите окислитель и восстановитель; процессы окисления и восстановления.

8.3.3. Окислительные свойства бихромата калия

Налейте в пробирку 2-3 мл бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), добавьте 3-5 капель раствора серной кислоты и небольшое количество кристаллов сульфата железа (II). Появление зеленой окраски свидетельствует об образовании ионов Cr^{3+} . Рассчитайте коэффициенты в уравнении проведенной реакции, протекающей по схеме:

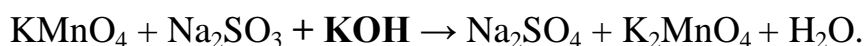
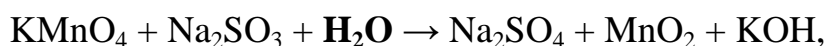


Укажите роль каждого исходного вещества в этой реакции.

8.3.4. Влияние среды на окислительные свойства перманганата калия

Налейте в три пробирки 2-3 мл раствора перманганата калия $KMnO_4$ 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 Na_2SO_3 . Как изменилась окраска растворов?

Рассчитайте коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих по схемам:

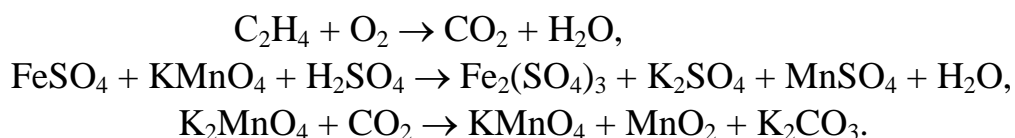


Какую степень окисления приобретает марганец в кислой, нейтральной, щелочной средах? Как влияет реакция среды на окислительные свойства $KMnO_4$?

8.4. Выполните упражнения

8.4.1. Определите степень окисления серы в соединениях H_2S , SO_2 , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 ; марганца - в $MnSO_4$, $KMnO_4$. Объясните возможность каждого соединения проявлять определенные функции в окислительно-восстановительных реакциях.

8.4.2. Рассчитайте коэффициенты в схемах следующих окислительно-восстановительных процессов:



Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления, тип окислительно-восстановительной реакции.

8.4.3. Составьте уравнения реакций:

- а) горения сероводорода;
- б) взаимодействия калия с водой;
- в) взаимодействия алюминия с соляной кислотой;
- г) разложения хлората калия KClO_3 (бертолетовой соли).

Объясните, в чем суть пожарной опасности H_2S , щелочных и щелочноземельных металлов, алюминиевой и цинковой пыли, бертолетовой соли. Запишите схемы процессов окисления и восстановления, укажите окислитель и восстановитель.

8.5. Выводы

8.5.1. Определите роль среды в окислительно-восстановительных реакциях.

8.5.2. Охарактеризуйте суть пожарной опасности типичных окислителей и восстановителей.

8.5.3. Укажите значение окислительно-восстановительных реакций в жизни и практической деятельности человека.

Работа 9. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

9.1. Цель работы

9.1.1. Познакомиться с поведением металлов различной активности в воде, растворах электролитов и научиться составлять уравнения окислительно-восстановительных процессов в этих средах.

9.1.2. Изучить электрохимическую активность металлов и овладеть методикой определения и расчета электродных потенциалов и электродвижущих сил гальванических элементов.

9.2. Подготовка к работе

9.2.1. Теоретические сведения

Все металлы являются восстановителями. Обладая низким потенциалом ионизации, они сравнительно легко отдают валентные электроны. Металлы легко вступают в реакцию с различными окислителями, среди которых могут быть простые вещества (кислород, азот, сера и др.) и сложные (вода, кислоты, соли менее активных металлов и др.). При этом в соединениях они всегда имеют положительную степень окисления.

Количественной мерой восстановительной активности металлов в водных растворах электролитов является величина стандартного электродного потенциала, возникающего на границе раздела металл – раствор его соли при концентрации (активности) ионов металла, равной единице.

Ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений) характеризует химическую активность металла в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водной среде при стандартных условиях. Из него вытекают следующие положения:

- **чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала (то есть чем отрицательнее его значение) тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная активность его иона;**
- **каждый металл в ряду напряжений обладает способностью вытеснить 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 после него - не вытесняют.**

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и определяется по **уравнению Нернста**:

$$E (Me^{n+}/Me^0) = E^0 (Me^{n+}/Me^0) + (0,059 \cdot \lg C_{Me^{n+}}) / n, \quad (9.1)$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; $E^0 (Me^{n+}/Me^0)$ – стандартный электродный потенциал, т.е. потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода при концентрации ионов металла $C_{Me^{n+}} = 1$ моль/л, температуре 298К и давлении 101,3 кПа (табл. П. 3.1.).

Если процессы окисления и восстановления пространственно разделить, электроны будут переходить от восстановителя к окислителю не непосредственно, а по проводнику электрического тока, т.е. энергия химической реакции будет превращена в электрическую. Устройства, преобразующие химическую энергию в электрическую, называются **гальваническими элементами**.

В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух металлических пластин, погруженных в растворы электролитов. Металлические пластины соединены проводником (внешняя цепь), а растворы электролитов – электролитическим мостиком (внутренняя цепь). Процесс **окисления** протека-

ет на пластине более активного металла, его называют **анодом**; процесс **восстановления** – на пластине менее активного металла, его называют **катодом**. Электроны при этом переходят от анода к катоду по внешней цепи, ионы из прикатодного пространства в прианодное – по внутренней цепи.

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

$$\text{ЭДС} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}, \quad (9.2)$$

где $E_{\text{К}}$ и $E_{\text{А}}$ – электродные потенциалы катода и анода соответственно.

Значение ЭДС всегда величина положительная.

Литература: [1- гл. 9, §§ 9.2 – 9.5, 9.8];
[2- гл. 9, § 98 – 100; гл. 16, § 190 – 192].

9.3. Рабочее задание

9.3.1. Измерение электродных потенциалов металлов

Электродные потенциалы можно измерить с помощью электродов сравнения, например, хлорсеребряного $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас. р-р}}$. Для определения реального электродного потенциала исследуемого металла собирают электрическую цепь, состоящую из данного металла в растворе собственной соли и электрода сравнения.

В зависимости от электрохимической активности исследуемого металла он будет иметь положительный (+) или отрицательный (-) знак по отношению к электроду сравнения.

Для измерения электродного потенциала металла составляется цепь из металлической пластины, погруженной в раствор своей соли, и хлорсеребряного электрода сравнения. Схематически это можно записать так:



Изучите зависимость электродного потенциала от природы металла и концентрации раствора его соли.

Таблица 16

Зависимость электродного потенциала от природы металла и концентрации его соли

Вариант	Электрод		Концентрация электролита, моль/л	Величина ЭДС, В	Величина электродного потенциала, В	
					Е (эксп.)	Е (теор.)
1	Zn	ZnSO ₄	0,10			
	Zn	ZnSO ₄	0,01			
	Zn	ZnSO ₄	0,10			
2	Cu	CuSO ₄	1,00			
	Cu	CuSO ₄	0,10			
	Cu	CuSO ₄	0,10			

Получите у преподавателя вариант задания в соответствии с табл. 16.

Возьмите стаканчик, заполните на 2/3 его объема соответствующим электролитом (ZnSO₄ или CuSO₄) нужной концентрации. Металлический электрод (цинковый или медный) зачистите наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой, просушите фильтровальной бумагой и поместите в стаканчик с раствором собственной соли.

Далее соедините растворы исследуемого и хлорсеребряного полуэлементов электролитическим мостиком, а электроды подключите к клеммам измерительного прибора. Функцию электрода по отношению к хлорсеребряному - положительный или отрицательный полюс - определите по величине его стандартного электродного потенциала, имея в виду, что потенциал хлорсеребряного электрода равен +0,20 В, а $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$.

Измерьте ЭДС и запишите полученное значение в табл. 16.

Экспериментальное значение электродного потенциала вычислите из соотношений:

$$\text{ЭДС} = E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0) - E(\text{AgCl}/\text{Ag}^0, \text{Cl}^-), \quad (9.3)$$

$$\text{ЭДС} = E(\text{AgCl}/\text{Ag}^0, \text{Cl}^-) - E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0). \quad (9.4)$$

Формула (9.3) используется, если исследуемый металл имеет стандартный электродный потенциал более положительный, чем электрод сравнения; формула (9.4) – если исследуемый металл имеет стандартный электродный потенциал менее положительный или более отрицательный.

Рассчитайте и сравните экспериментально измеренные значения потенциалов с теоретически рассчитанными (по формуле Нернста (9.1)).

9.3.2. Взаимодействие металлов с водой

В химический стакан и две пробирки налейте до половины объема дистиллированной воды, добавьте по 1 – 2 капли индикатора фенолфталеина. Затем в стакан опустите небольшой кусочек натрия (осушенный от керосина фильтровальной бумагой), в пробирки - кусочки магния и алюминия. Отметьте бурную реакцию натрия с водой, сопровождающуюся активным выделением водорода, слабую реакции магния с водой, отсутствие реакции при комнатной температуре алюминия с водой. Нагрейте последнюю пробирку. Что наблюдается? Как изменилась окраска раствора?

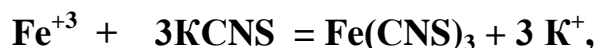
Используя значения стандартных электродных потенциалов натрия $E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,78 \text{ В}$; магния $E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38 \text{ В}$; алюминия $E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$ и потенциала водородного электрода в нейтральной среде, вычисленного по формуле Нернста

$$E_{\text{H}^+/\text{H}} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}} + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0 + 0,059 \lg [10^{-7}] = -0,41 \text{ В},$$

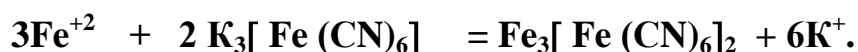
объясните, почему водород может быть восстановлен из воды перечисленными металлами. Почему алюминий взаимодействует с водой только при нагревании? Напишите реакции взаимодействия каждого металла с водой.

9.3.3. Взаимодействие металлов с кислотами

В три пробирки налейте по 2 – 3 мл раствора соляной кислоты, опустите в каждую по кусочку одного из металлов: цинка, железа и меди. Если реакции не идут, растворы осторожно нагрейте на спиртовке. Что наблюдаете? Для установления степени окисления железа содержащее пробирки, куда погружено железо, разделите на две части. К одной из них добавьте 1 – 2 капли роданида калия KCNS, который в присутствии Fe^{+3} окрашивает раствор в красный цвет согласно реакции



к другой части добавьте 1 – 2 капли красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которая при наличии ионов Fe^{+2} образует осадок темно-синего цвета «турнбулевой сини»:



Запишите уравнения металлов с кислотой, укажите окислитель, восстановитель, процессы окисления и восстановления.

Сделайте вывод о том, какие металлы способны вытеснять водород из разбавленных соляной и серной кислот. В чем состоит пожарная опасность кислот?

9.3.4. Взаимодействие металлов с растворами солей

Налейте в две пробирки 2-3 мл растворов FeSO_4 и CuSO_4 . Опустите в раствор FeSO_4 кусочек меди, а в раствор CuSO_4 – кусочек железа. В каком растворе на поверхности опущенного металла появляется налёт вытесненного из раствора металла?

Составьте электронные и молекулярные уравнения происходящих окислительно-восстановительных процессов, укажите окислитель и восстановитель.

Сделайте вывод о том, какие металлы способны вытеснять другие металлы из растворов их солей и как меняется окислительная способность ионов металлов в ряду стандартных электродных потенциалов.

9.3.5. Измерение ЭДС гальванического элемента

Запишите в рабочую тетрадь и соберите схему гальванического элемента, предложенного преподавателем.

Рассчитайте и измерьте ЭДС гальванического элемента при различной концентрации соответствующих растворов солей (табл. 17).

Экспериментальные и теоретические значения ЭДС запишите в табл. 17 и объясните возможные расхождения в теоретических и экспериментальных значениях ЭДС.

Таблица 17

Зависимость ЭДС гальванического элемента от природы металлов и концентрации растворов солей

Номер варианта	Гальванический элемент	Концентрация растворов, моль/л		ЭДС	
		CuSO_4	ZnSO_4	экс.	теор.
1	$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$	0,10	0,10		
		0,01	0,10		
2	$\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{CuSO}_4 \text{Cu}$	0,01	0,01		
		0,10	0,01		

Запишите уравнения электрохимических процессов, протекающих на аноде и катоде. Укажите, какие факторы влияют на ЭДС гальванического элемента?

9.4. Выполните упражнения

9.4.1. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из железной и никелевой пластин, опущенных в растворы собственных солей с концентрацией $C(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-1}$ моль/л; $C(\text{Ni}^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л.

9.4.2. Какие из перечисленных ниже металлов могут взаимодействовать с соляной кислотой: железо, медь, алюминий, ртуть? Напишите уравнения реак-

ций. Составьте схемы для процессов окисления и восстановления. Укажите окислитель и восстановитель.

9.4.3. В один сосуд с раствором $Pb(NO_3)_2$ поместили пластинку из цинка, в другой (такой же раствор) - медную пластинку. Оба ли металла будут взаимодействовать с нитратом свинца? Почему? Подтвердите уравнением реакции. Составьте схемы процессов окисления и восстановления. Укажите окислитель и восстановитель.

9.5. Выводы

9.5.1. В паре двух металлов какой из них будет выполнять роль катода, а какой – роль анода?

9.5.2. Как изменяется восстановительная активность металлов и окислительная активность их ионов в ряду напряжений?

9.5.2. Изменением каких факторов можно увеличить ЭДС гальванического элемента?

Работа 10. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

10.1. Цель работы

10.1. Разобраться в сущности химической и электрохимической коррозии металлов и сплавов.

10.2. Познакомиться с факторами, влияющими на скорость коррозии.

10.3. Рассмотреть важнейшие методы защиты металлов от коррозии.

10.2. Подготовка к работе

10.2.1. Теоретические сведения

Коррозией металлов называется процесс их самопроизвольного химического разрушения под воздействием окружающей среды. Это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на границе металл – среда. Окислению всегда подвергается металлическая поверхность, а восстанавливаются компоненты, присутствующие в окружающей среде (O_2 , CO_2 , SO_3 , Cl_2 , H^+ , H_2O , органические соединения). В результате коррозии образуются продукты окисления металла – оксиды, гидроксиды, соли.

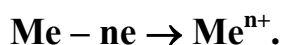
По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. К таким средам относятся газы и пары без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах (газовая коррозия), а также агрессивные жидкости – неэлектролиты.

При химической коррозии осуществляется непосредственный переход электронов металла на окислитель.

При химическом взаимодействии металла с кислородом на поверхности металла образуются оксидные пленки. Высокими защитными свойствами обладают оксидные пленки на металлах Zn, Al, Cr, однако Al и Cr становятся неустойчивы в атмосфере хлора.

Электрохимическая коррозия – это процесс разрушения металлов и сплавов во влажной газовой среде или растворах электролитов с образованием на поверхности микрогальванических элементов. Микрогальванические элементы возникают на участках поверхности, отличающихся друг от друга по своим физическим и химическим свойствам (металлические и неметаллические, дефекты структуры и др.). На анодных участках происходит окисление (разрушение) металлов.

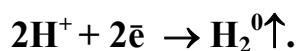


На катодных участках идет процесс восстановления окислителя.

Если окислителем выступает кислород, то в нейтральной и щелочной средах идет процесс



в кислой среде -



Электрохимической коррозии подвергаются изделия и сооружения, эксплуатируемые во влажной атмосфере, водоемах, грунтах.

На скорость коррозии влияет природа металла, наличие примесей в нем, состояние поверхности, присутствие в окружающей среде агрессивных газов (O_2 , CO_2 , H_2S и др.), ионов Cl^- и SO_4^{2-} , а также температура.

К важнейшим методам защиты металлов от коррозии относятся следующие:

1. Защита поверхности металлов покрытиями, изолирующими металл от окружающей среды. Покрытия могут быть металлические и неметаллические и образованные в результате химической и электрохимической обработки металлов.

2. Электрохимические методы защиты – протекторный, анодный и катодный.

Протекторный метод основан на присоединении к защищаемому металлу протекторов – листов более активного металла или сплава.

При анодной защите защищаемый металл при растворении покрывается пассивной пленкой.

При катодной защите защищаемая конструкция присоединяется к отрицательному полюсу источника постоянного тока и становится катодом.

3. Воздействие на окружающую среду – введение *ингибиторов* – органических и неорганических веществ, замедляющих коррозию; удаление из среды агрессивных газов (O_2 , SO_2 , HCl , CO_2) физическими и химическими методами.

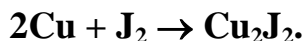
4. Легирование металлов – в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла.

Литература: [1- гл. 10, § 10.1 – 10.4]; [2- гл. 16, § 196].

10.3. Рабочее задание

10.3.1. Коррозия меди при контакте с йодом

Внесите в тигель несколько кристаллов йода. Медную проволоку зачистите наждачной бумагой и прикрепите к крышке тигля. Закройте тигель крышкой, поставьте на кольцо штатива и слегка нагрейте. Через 2-3 мин. прекратите нагревание, дайте тиглю остыть и снимите с него крышку. Пронаблюдайте изменение поверхности медной проволоки в результате химической коррозии, протекающий по реакции

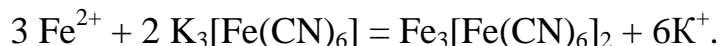


Укажите окислитель и восстановитель и составьте электронные уравнения происходящих процессов.

10.3.2. Коррозия при контакте двух металлов

Возьмите две канцелярские скрепки, в одну из них закрепите пластинку меди, в другую – гранулу цинка. В две пробирки налейте по 2-3 мл серной кислоты и 2-3 капли красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и опустите в одну пробирку скрепку с медью, в другую – с цинком.

Укажите, какой из металлов корродирует (окисляется) в первом и втором случаях, имея в виду, что только присутствие ионов Fe^{2+} окрашивают раствор в синий цвет вследствие образования «турнбулевой сини» $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ по уравнению



Запишите схемы двух коррозионных элементов и уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Укажите механизм коррозии.

10.3.3. Факторы, влияющие на скорость коррозии

А. Влияние хлорид - иона на коррозию алюминия

В две пробирки налейте по 2-3 мл сульфата меди и в каждую из них поместите по кусочку алюминия. В одну из пробирок добавьте немного кристаллического хлорида натрия. В какой пробирке быстрее окисляется алюминий? Напишите реакцию взаимодействия алюминия с сульфатом меди. Как влияет присутствие хлорид-иона на коррозию алюминия? Напишите электронные уравнения коррозионных процессов.

Б. 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?

10.3.4. Защита металлов от коррозии

В две пробирки налейте по 2–3 мл соляной кислоты и добавьте по 2–3 капли реактива на ион Fe^{2+} – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В одну пробирку опустите пластинку оцинкованного железа, а во вторую – луженого. На каждой пластине предварительно сделайте глубокую царапину. На каком образце появилось синее окрашивание? Какое железо – луженое или оцинкованное – подвергается коррозии? Составьте схемы коррозионных элементов и уравнения происходящих процессов. Укажите способ защиты.

10.4. Выполните упражнения

10.4.1. По какому механизму будет протекать коррозия железа с примесью цинка, если образец находится в электропроводящей среде? Напишите уравнения электродных процессов для образца, контактирующего с влажной атмосферой и раствором, имеющим слабокислую среду.

10.4.2. Будут ли защищать железо от коррозии металлические покрытия из хрома, никеля, кадмия при нарушении их целостности? Ответ поясните, написав уравнения электродных процессов (среда кислая). Какое из указанных покрытий будет более длительное время защищать железо от коррозии, если покрытия не нарушены? Почему?

10.4.3. Можно ли проводить клепку стальных листов медью? Дайте ответ, приведя уравнения электродных процессов, проходящих при нахождении образца во влажном воздухе, содержащем CO_2 . (Электродный потенциал стали можно считать равным стандартному электродному потенциалу железа).

10.5. Выводы

10.5.1. Сделайте заключение о сущности коррозии металлов.

10.5.2. Укажите, контакт с какими металлами наиболее опасен при электрохимической коррозии, например для железа.

10.5.3. Объясните суть основных методов защиты металлов от коррозии.

Работа 11. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

11.1. Цель работы

11.1.1. Познакомиться с процессом электролиза водных растворов электролитов.

11.1.2. Установить последовательность разряда катионов и анионов при электролизе.

11.1.3. Выявить роль инертного и активного анода при электролизе.

11.2. Подготовка к работе

11.2.1. Теоретические сведения

Электролизом называют совокупность процессов, происходящих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. Сущность электролиза заключается в том, что на катоде происходит процесс восстановления, на аноде – процесс окисления. При наличии нескольких окислителей и восстановителей на катоде первым восстанавливается тот окислитель, потенциал которого наиболее положительный; на аноде первым окисляется тот восстановитель, потенциал которого более отрицательный.

Рассматривая электролиз водных растворов, необходимо учитывать, что молекулы воды также могут участвовать в процессе электрохимического восстановления и окисления.

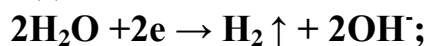
При прохождении электрического тока через электрохимическую систему изменяются потенциалы электродов, то есть возникает **электродная поляризация**. Различают **катодную поляризацию** – смещение потенциала катода в более отрицательную область и **анодную** – смещение потенциала анода в более положительную область. Решая вопрос о последовательности процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе, необходимо учитывать как величину потенциалов этих процессов, так и поляризацию электродов.

Процессы, протекающие на аноде, зависят не только от состава электролита, но и от материала анода. Различают электролиз с инертным анодом и активным анодом. Инертный анод (Pt, Au, графит) не участвует в окислительно-восстановительных процессах. Активный или растворимый (Zn, Cr, Fe, Cd, Ni, Cu, Ag) анод сам окисляется.

Для определения порядка протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах при электролизе водных растворов нужно руководствоваться следующими практическими правилами:

для процессов на катоде К(-)

а) если металл в ряду напряжения стоит до **Al** (включительно) – будут восстанавливаться молекулы воды:

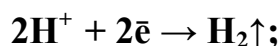


б) если металл в ряду напряжения стоит после **H** – будет восстанавливаться сам металл:



в) если металл в ряду напряжения стоит между **Al** и **H** - будут восстанавливаться и металл, и молекулы воды;

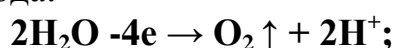
г) если реакция среды кислая – будет восстанавливаться ионы водорода:



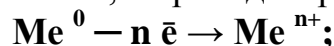
для процессов на аноде **A(+)**

а) если в растворе присутствует анионы бескислородных кислот, то они будут окисляться в следующем порядке: S^{2-} , J^- , Br^- , Cl^- ;

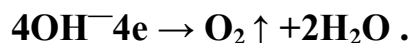
б) если в растворе анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , NO_3^-) из водных растворов, они не окисляются, в этом случае на нерастворимом аноде будет окисляться вода:



в) активный анод сам окисляется, переходя в раствор в виде ионов:



г) в щелочных растворах на аноде окисляются ионы OH^- :



Литература: [1 - § 9.5 – 9.7]; [2 – гл. 9. § 101 – 104].

11.3. Рабочее задание

11.3.1. Электролиз водных растворов с нерастворимым анодом

Электролиз хлорида олова (II)

В электролизер налейте раствор хлорида олова (II) SnCl_2 , в оба колена электролизера опустите угольные электроды и соедините их с источником постоянного электрического тока. Обратите внимание, к какому полюсу источника тока подключен каждый электрод и определите, какой из электродов является катодом, какой анодом.

Напишите уравнения электродных процессов, протекающих на катоде и аноде, и докажите их правильность, пользуясь величинами электродных потенциалов. Укажите роль анода.

Электролиз йодида калия

В электролизер налейте раствор йодида калия KJ , в каждое колено добавьте 3-4 капли фенолфталеина. Опустите в электролизер угольные электроды и соедините их с источником постоянного электрического тока. Обратите внимание на изменение окраски раствора в ходе электролиза. Появление каких ионов обуславливает малиновое окрашивание фенолфталеина? С каким полюсом источника тока соединен данный электрод и какую роль он выполняет в данном процессе?

Желто-коричневая окраска характерна для йода. У какого электрода она обнаруживается?

Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора KJ , и обоснуйте их правильность, основываясь на величинах электродных потенциалов.

11.3.2. Электролиз с активным анодом

Электролиз сульфата меди с медным анодом

Налейте в электролизер раствор сульфата меди, опустите угольные электроды и соедините их с источником постоянного тока.

Спустя 3 минуты работы электролизера отключите его. Обратите внимание на электроды. На каком из них, катоде или аноде, образовался налет меди? Напишите уравнения электродных процессов.

Электрод, покрытый медью, сделайте анодом, без меди – катодом. Что произошло с налетом меди после нескольких минут работы электролизера? Обратите внимание на то, что после растворения меди на аноде выделяется газ. Напишите уравнения электродных процессов. Изменилась ли функция анода во второй части опыта по сравнению с первой?

11.4. Выполните упражнения

11.4.1. Укажите последовательность процессов, протекающих на катоде при электролизе расплава и раствора следующих солей: KCl , $MgCl_2$, $PbCl_2$.

11.4.2. Напишите уравнения процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе раствора $Cd(NO_3)_2$ с кадмиевым и угольным анодами.

11.4.3. Рассчитайте массу выделившегося металла при прохождении тока силой 10 А в течение 2 ч через раствор $AgNO_3$.

11.5. Выводы

11.5.1. Укажите, от каких факторов зависит последовательность электродных процессов при электролизе.

11.5.2. К чему сводится роль инертного и активного анодов?

Работа 12. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

12.1. Цель работы

12.1.1. Усвоить правила изображения структурных формул органических соединений. Научиться составлять структурные формулы изомеров и гомологов.

12.1.2. Освоить электронные представления о строении органических соединений: валентные состояния атома углерода, характеристики связей в органических соединениях, пространственное строение молекул.

12.1.3. Познакомиться с общими правилами номенклатуры органических соединений.

12.2. Подготовка к работе

12.2.1. Ознакомьтесь с первыми теоретическими воззрениями в органической химии.

12.2.2. Повторите: а) электронные представления о строении атомов на примере элементов – органоидов (C, O, N, S); б) теорию химической связи и ее характеристики.

Литература: [8 - с. 8 - 20, 36 - 38, 42 - 46]; [9].

12.3. Рабочее задание

12.3.1. Теория химического строения А.М. Бутлерова, явления гомологии и изомерии

Назовите три основных положения теории химического строения А.М. Бутлерова.

Объясните явление изомерии с позиции этой теории и представьте структурные формулы изомеров соединений, которым соответствует валовая формула:

а) C_7H_{16} , б) C_6H_{12} .

Представьте валовые и структурные формулы ближайших гомологов соединения, которому соответствует формула: а) C_5H_{12} , б) C_8H_{14} .

12.3.2. Валентные состояния углерода, характеристики его связей в органических соединениях и пространственное строение органических соединений

Представьте электронное строение атома углерода в нормальном и возбужденном состояниях.

Объясните термодинамическую необходимость гибридизации орбиталей валентных электронов углерода и пространственное положение гибридных электронных орбиталей для первого, второго и третьего валентного состояния углерода.

Представьте пространственное строение молекул:

- а) CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ,
- б) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$,
- в) $\text{HC}\equiv\text{HC}$, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{HC}$, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{HC}$.

Сравните геометрические и энергетические особенности связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$.

Как это отразится на количестве изомеров и химической активности соединений, содержащих одинарные (σ) связи и кратные двойные и тройные (π) связи?

12.3.3. Номенклатура органических соединений (углеводородов)

Укажите значение номенклатуры и вспомните основные этапы ее развития.

Называть соединения по систематической номенклатуре нужно руководствуясь следующими положениями:

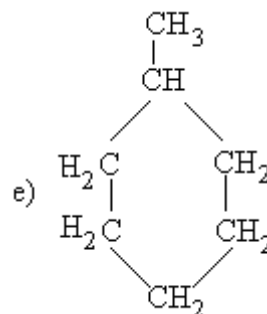
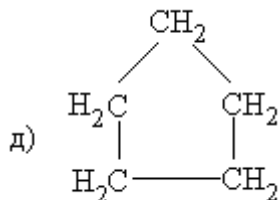
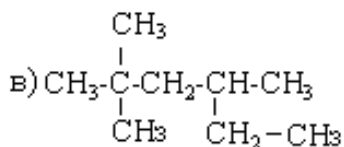
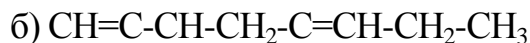
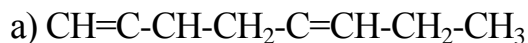
- записывают углеродную цепь молекулы с боковыми ответвлениями (заместители);
- в молекуле углеводорода выбирают самую длинную цепь и нумеруют атомы углерода с того конца, к которому ближе заместители;
- называть углеводород начинают с заместителей, указывая вначале место (цифрой) заместителя в цепи, затем - заместитель, а в конце - основную цепь. Если в цепи несколько одинаковых заместителей, то их число обозначают греческими числительными **ди-, три-, тетра-**;
- заместитель называют так же, как и основную цепь, заменяя окончание **-ан** на **-ил**.

Например,

Углеводороды	Радикалы
CH_4 - метан	CH_3- метил

C_2H_6 - этан	CH_3-CH_2 — этил
C_3H_8 - пропан	$CH_3-CH_2-CH_2$ — пропил $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2$ — изопропил
C_4H_{10} - бутан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ — бутил $CH_3-CH_2-\underset{ }{CH}-CH_2$ втор.бутил $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2-$ изобутил $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-CH_3$ трет.бутил

1. Назовите соединения по систематической номенклатуре:



2. Напишите структурные формулы:

а) 2- метил-4-втор. бутилнонана; б) 2,5-диметил-6-изопропил- 1,7- октадиена.

12.4. Выполните упражнения

12.4.1. Представьте структурные формулы изомеров соединения с валовой формулой C_6H_{10} , напишите формулы ближайших гомологов, назовите все соединения по систематической номенклатуре.

12.4.2. Напишите структурную формулу 2,5,5-триметил-6-изопропил-1-декена, обозначьте вторичные и третичные атомы углерода, укажите, в каком валентном состоянии находится каждый из атомов углерода основной цепи.

12.4.3. Перечислите виды изомерии и приведите их примеры.

12.4.4. Среди представленного ряда углеводородов выберите изомеры и гомологи: 3-метилпентан, 2,2,3 – триметилбутан, бутан, 2-метилпентан.

11.5. Выводы

11.5.1. Перечислите основные положения, при помощи которых называют органические соединения.

11.5.2. В чем различия между гомологами и изомерами?

Работа 13. НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

13.1. Цель работы

13.1.1. Познакомиться со строением и методами получения насыщенных углеводородов.

13.1.2. Изучить типичные реакции насыщенных углеводородов.

13.2. Подготовка к работе

13.2.1. Познакомьтесь с основными сырьевыми источниками углеводородов.

13.2.2. Повторите валентные состояния атома углерода (sp^3, sp^2, sp – гибридизация), характеристики σ - и π - связей (l-длина, E-энергия, μ -полярность, κ -направленность) и зависимость пространственного строения молекул углеводородов от характера углеродных связей.

13.2.3. Усвойте представления о типах и механизмах химических реакций органических соединений.

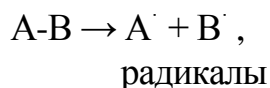
13.2.4. Теоретические сведения

Углеводороды – это простейшие органические соединения, состоящие из углерода и водорода. В процессе реакций у насыщенных углеводородов могут разрываться либо связи C-C, либо связи C-H.

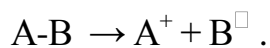
Тип реакции определяется внешними признаками: если разрывается C-C связь – это реакция крекинга, если разрывается C-H связь и атом водорода обменивается на другой атом или группу атомов – это реакция замещения.

Но часто реакции классифицируют по механизму разрыва связей реагирующих веществ:

гомолитические реакции или радикальные



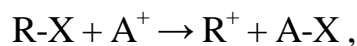
гетеролитические реакции или ионные



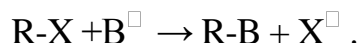
ионы

В последнем случае в зависимости от того, какая из частиц будет более активной, различают реакции

электрофильные



и нуклеофильные



Механизм реакции зависит от характера атакующего реагента, природы связи в реагирующей молекуле и от условий проведения процесса.

Литература: [8, - с. 19-32, 39 – 55, 63 – 73].

13.3. Рабочее задание

13.3.1. Получение углеводородов простой перегонкой нефти

Опыт проводится с помощью установки, представленной на рис. 2.

В перегонную колбу налейте до половины её объёма нефти, бросьте несколько керамических кусочков (для равномерного кипения), плотно закройте её пробкой с термометром (шкала до 300⁰С), проверьте плотность соединения частей установки. Затем пустите воду в рубашку охлаждения холодильника и включите плитку. По мере нагревания смеси начнется постепенное испарение углеводородов и их конденсация в холодильнике (перегонка).

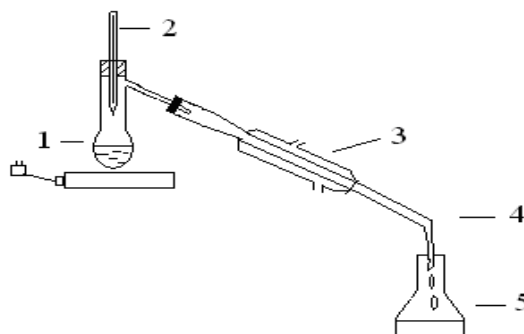


Рис. 2. Схема установки для простой перегонки: 1 – перегонная колба; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – аллонж; 5 – приёмник

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

Отберите следующие фракции дистиллята:

I – t = 70 – 120 ⁰ С (газолин)	Бензин,
II – t = 120 – 180 ⁰ С (лигроин),	
III – t = 180 – 200 ⁰ С (уайт – спирт)	Керосин,
IV – t = 200 – 250 ⁰ С (газойль).	
Остаток – мазут.	

Приблизительно по объёму полученных фракций укажите состав нефти, выразив его в процентах. Укажите практическое использование продуктов перегонки нефти.

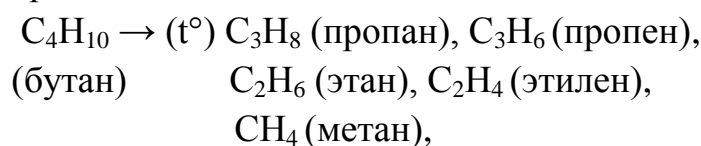
13.3.2. Химические свойства насыщенных углеводородов

Парафины при обычных условиях проявляют химическую инертность. При довольно жестких условиях (t° , $h\nu$) они вступают в гомолитические (радикальные) реакции:

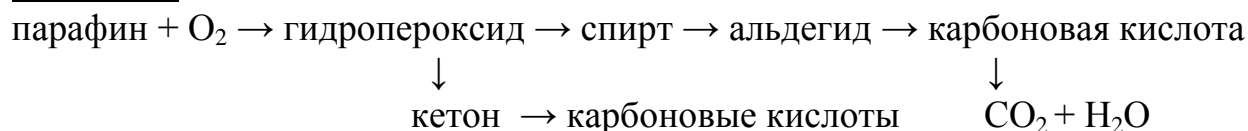
замещения



крекинга



окисления



13.3.2.1. Получение и свойства метана

Тщательно измельчите в фарфоровой ступке около 2 г обезвоженного уксуснокислого натрия CH_3COONa и отдельно около 4 г натронной извести (смесь $NaOH$ и CaO). Смешайте вещества и поместите в сухую пробирку. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в зажиме штатива (рис.3).

Налейте в одну пробирку 2 мл подкисленного раствора перманганата калия $KMnO_4$, а в другую – такой же объём бромной воды.

Сначала осторожно прогрейте пробирку 1 с реакционной смесью, а затем приступите к сильному нагреву. Выделяющийся метан CH_4 последовательно пропускайте в течение 1 – 2 мин через раствор перманганата калия и бромную воду. Окраска растворов при этом не изменяется, что служит доказательством устойчивости метана к действию окислителей при комнатной температуре. Ос-

торожно подогрейте обе пробирки в стакане с горячей водой. Наблюдайте протекание реакции. К отверстию пробирки с бромной водой поднесите стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, или синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой, и убедитесь, что реакция сопровождается выделением бромистого водорода.

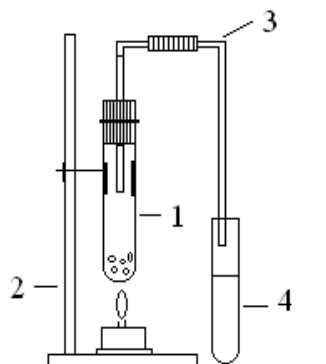


Рис. 3. Схема прибора для получения метана: 1 – пробирка с реакционной смесью; 2 – штатив; 3 – газоотводная трубка; 4 – пробирка с раствором реагента

Не прекращая нагревания реакционной смеси, поднесите пламя горелки к концу газоотводной трубки. Наблюдайте горение метана.

Напишите уравнения реакций получения метана из ацетата натрия и натронной извести; его окисления, бромирования (при повышенных температурах) и горения. Напишите реакцию получения гексана этим же способом.

13.3.2.2. Бромирование насыщенных углеводородов

Налейте в две пробирки по 1 мл октана и изооктана и прибавьте к ним по несколько капель раствора брома.

Содержимое пробирок встряхивайте некоторое время. Если желтая окраска брома не исчезнет, то подогрейте обе пробирки в стакане с горячей водой, а ещё лучше поместите их под прямые солнечные лучи.

Поднесите к отверстию пробирок стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, или синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой, и убедитесь, что реакции в пробирках сопровождаются выделением бромистого водорода.

Обратите внимание на скорость обесцвечивания смеси в обеих пробирках. Напишите уравнения реакций бромирования октана и изооктана и объясните их разную реакционную способность, укажите тип и механизм реакций.

13.4. Выполните упражнения

13.4.1. Напишите реакции хлорирования метана, объясните их механизм и укажите использование образующих веществ.

13.4.2. Представьте схему последовательного окисления пропана.

13.4.3. Какие продукты могут быть получены при крекинге гексана? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

13.5. Выводы

13.5.1. Перечислите основные источники органических соединений.

13.5.2. Дайте характеристику реакционной способности и химических свойств алканов.

Работа 14. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

14.1. Цель работы

14.1.1. Познакомиться с некоторыми представителями ненасыщенных углеводородов: методами их получения, строения, физическими свойствами.

14.1.2. Изучить типичные реакции ненасыщенных углеводородов алифатического ряда.

14.2. Подготовка к работе

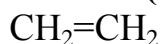
14.2.1. Повторите валентные состояния углерода, характеристики углерод-углеродных связей и зависимость пространственного строения ненасыщенных углеводородов от природы π -связей.

14.2.2. Теоретические сведения

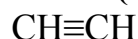
Ненасыщенные (непредельные) углеводороды - это органические соединения, молекулы которых содержат двойные и тройные углерод - углеродные связи.

π - связи более слабые, чем σ - связи, поэтому большинство реакций этих соединений протекают с разрывом π - связей:

Этилены (C_nH_{2n})

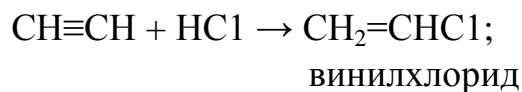
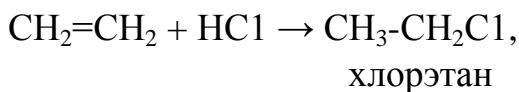
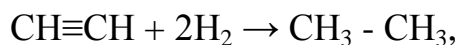
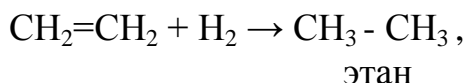
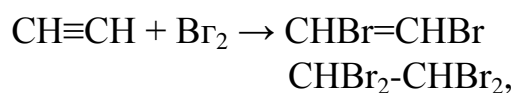
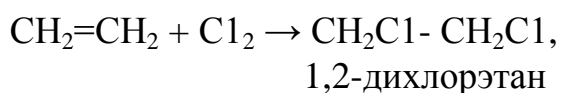


Ацетилены (C_nH_{2n-2})

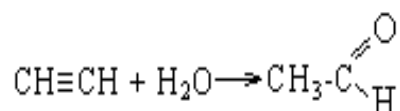


1. Реакции присоединения:

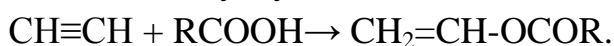
а) электрофильные



б) нуклеофильные

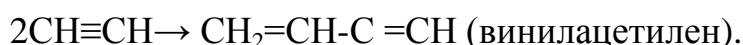
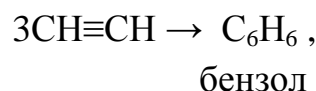
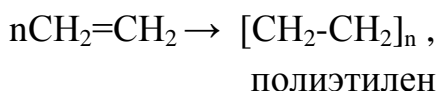


уксусный альдегид

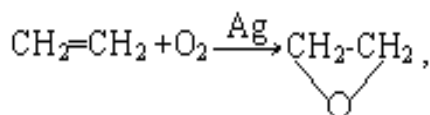
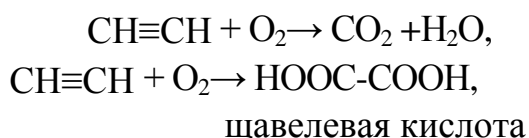
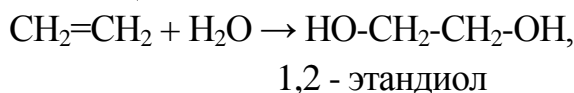


виниловый эфир

2. Реакции полимеризации:



3. Реакции окисления:

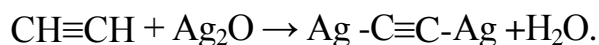
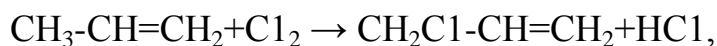


окись этилена

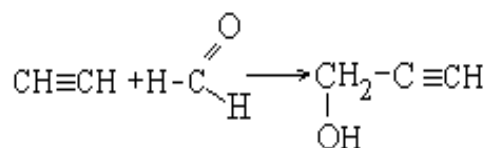


муравьиная кислота

4. Реакции замещения:



5. Реакции конденсации:



Качественными реакциями на непредельные углеводороды служат реакции с Br_2 и KMnO_4 . О наличии двойных и тройных связей судят по обесцвечиванию темно-желтой окраски бромной воды и фиолетовой окраски перманганата калия.

В отличие от алкенов, углеводороды ряда ацетилена вступают в реакции конденсации и замещения за счет подвижного водорода, стоящего у углерода с тройной связью. Склонность к таким реакциям отличает алкины от других непредельных углеводородов.

Литература: [8, - § 9-13, § 15-18].

14.3. Рабочее задание

14.3.1. Химические свойства этиленовых углеводородов

В две сухие пробирки внесите 1 мл стирола $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ или скипидара $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$. В первую пробирку добавьте 3-4 капли раствора брома в органическом растворителе, во вторую – 1 мл раствор KMnO_4 , обе пробирки встряхните. Отметьте наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций бромирования, окисления и горения стирола (скипидара).

Сравните поведение ненасыщенных углеводородов с алканами в данных условиях. Какие из них химически более активны?

14.3.2. Получение и свойства ацетилена

(опыт проводится в вытяжном шкафу)

На дно сухой пробирки с отверстием в дне поместите немного стеклянной ваты, а на неё 3 – 4 кусочка карбида кальция, поверх которых также положите стеклянную вату. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и винтовым зажимом. При закрытом зажиме подведите под пробирку стакан с водой так, чтобы уровень воды был выше слоя карбида в пробирке. При открывании зажима вода входит в пробирку через нижнее отверстие и образующийся ацетилен выделяется через газоотводную трубку.

Затем ацетилен последовательно пропустите через водные растворы брома, перманганата калия, аммиачный раствор соли серебра. Образующийся осадок ацетиленида серебра отфильтруйте, осторожно подсушите и внесите в пламя за спущенной шторкой вытяжного шкафа.

Подожгите выделяющийся газ. Обратите внимание на то, что ацетилен горит коптящим пламенем. Запишите уравнения реакций получения ацетилена из карбида кальция, его бромирования, горения, окисления и образования ацетиленида.

Сравните поведение ацетилена с этиленовыми углеводородами, объясните их различие особенностями электронного строения $C\equiv C$ связи.

14.4. Выполните упражнения

14.4.1. Напишите уравнения реакций полимеризации этилена, пропилена и хлорэтилена.

14.4.2. Осуществите превращения по схеме:



14.4.3. С помощью химических реакций отличите пропан и пропен.

14.5. Выводы

14.5.1. Дайте характеристику реакционной способности и химических свойств алканов.

14.5.2. Сравните реакционную способность алканов и алкенов.

Работа 15. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

15.1. Цель работы

15.1.1. Изучить строение и свойства ароматических углеводородов.

15.1.2. Познакомиться с важнейшими представителями углеводородов ароматического ряда и их использованием.

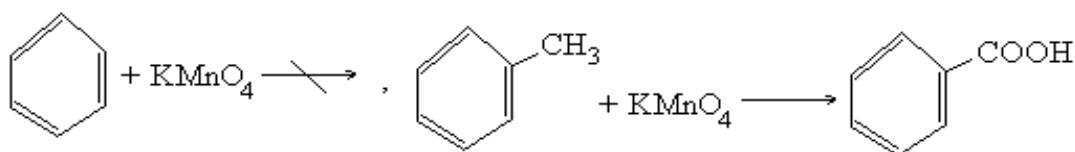
15.2. Подготовка к работе

15.2.1. Повторите свойства насыщенных и ненасыщенных углеводородов алифатического ряда.

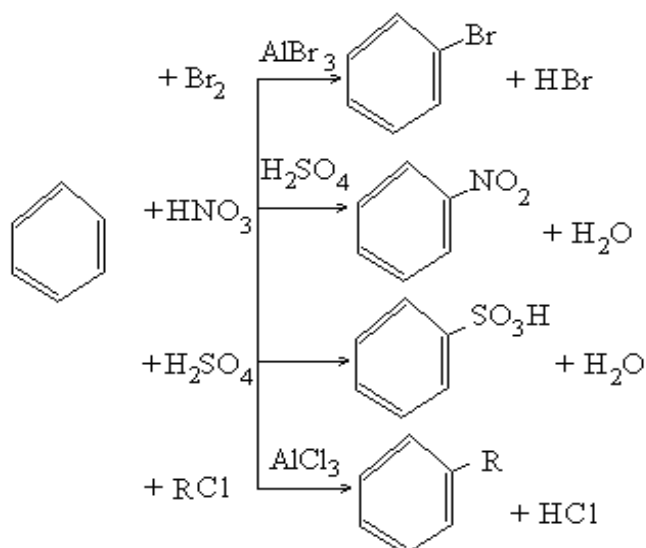
15.2.2. Теоретические сведения

К ароматическим углеводородам относится большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую группировку атомов – бензольное кольцо. «Ароматичность» - это совокупность следующих свойств:

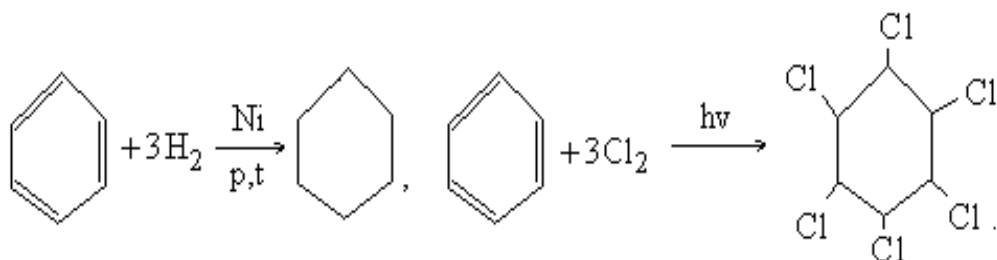
1) устойчивость ароматического кольца к действию окислителей:



2) склонность к реакциям замещения, а не присоединения, несмотря на формальную ненасыщенность кольца:

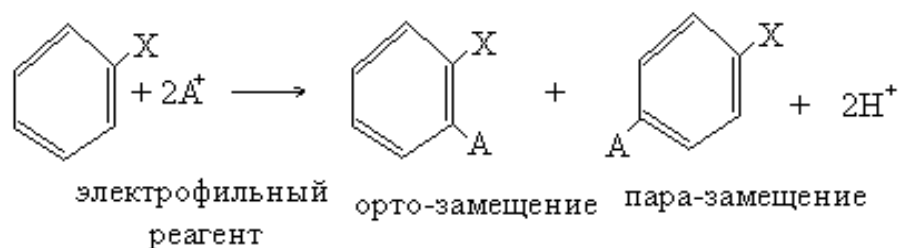


3) реакции присоединения идут в жестких условиях по всем π -связям:

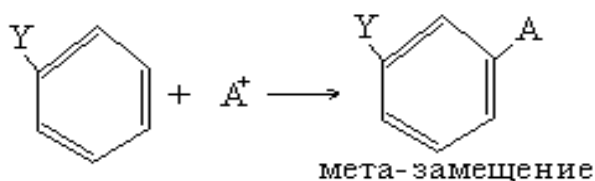


Под влиянием заместителей, имеющих в бензольном кольце, нарушается равномерное распределение электронной плотности. Заместители в бензольном кольце делятся на две группы – I и II рода.

Заместители I рода (X): - OH, -NH₂, -CH₃, -C₂H₅, -Cl, -Br, -J. Они обладают электронодонорными свойствами (смещают электронную плотность на кольцо) и ориентируют новый заместитель в орто- и пара-положения:



Заместители II рода(Y): $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$. Они обладают электроноакцепторными свойствами (уменьшают электронную плотность кольца), затрудняют вхождение заместителя в кольцо, ориентируя его в мета-положение.



Литература: [8, гл. IX, §§ 1-11].

15.3. Рабочее задание

15.3.1. Бромирование ароматических углеводородов:

а) *в отсутствие катализатора (гомолитический процесс)*

В две пробирки поместите по 1 мл бензола и толуола. В каждую пробирку добавьте 1 мл раствора брома и энергично встряхивайте в течение 2-3 мин, затем содержимое обеих пробирок нагрейте до кипения. Тoluол при этом бромируется легко, а бромирование бензола не происходит даже при нагревании. Напишите реакцию бромирования толуола в боковую цепь и объясните неактивность бензола;

б) *в присутствии катализатора (гетеролитический процесс)*

В две пробирки поместите по 1 мл бензола и толуола, добавьте по 1 мл раствора брома и на кончике микрошпателя – катализатор (железные опилки). Встряхивайте 2-3 минуты, а затем нагрейте. Убедитесь, что в присутствии катализатора бромируется не только толуол, но и бензол. Напишите уравнения соответствующих реакций, учитывая, что в присутствии катализатора замещаются атомы водорода бензольного кольца.

15.3.2. Нитрование толуола

Приготовьте нитрующую смесь, смешав в сухой пробирке 1 мл концентрированной азотной кислоты и 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Охладите смесь кислот и добавьте 1 мл толуола. Энергично встряхивайте со-

держимое пробирки 3-4 минуты (можно периодически помещать пробирку в водяную баню, нагретую до 50-55 °С). Затем вылейте реакционную смесь в заранее подготовленную пробирку с водой. На дно пробирки опускается капля тяжелого чуть желтоватого нитробензола, имеющего запах горького миндаля. Напишите уравнения реакции нитрования толуола и бензола. Почему гомологи бензола нитруются легче, чем бензол? Какие изомеры при этом получаются?

15.3.3. Окисление толуола

Налейте в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и 1 мл серной кислоты. Добавьте 1 мл толуола и энергично встряхивайте в течение 1–2 мин. Розовая окраска постепенно исчезает, и перманганат калия обесцвечивается, восстанавливаясь до $MnSO_4$. Приведите аналогичный опыт с бензолом и убедитесь, что розовая окраска $KMnO_4$ не исчезает. Гомологи бензола окисляются легче, чем бензол, но и в них ароматическое кольцо более устойчиво к действию окислителя, чем соединенный с кольцом углеводородный радикал.

Напишите уравнение наблюдаемой реакции.

15.5. Выполните упражнения

15.5.1. Напишите реакции сульфирования бензола, этилбензола, нитробензола. Какое из этих соединений сульфировается наиболее легко, а какое – наиболее трудно? Почему?

15.5.2. Напишите уравнения реакций окисления толуола и этилбензола (окислитель – перманганат калия).

15.5.3. Выберите из предложенных заместителей заместители I рода и объясните повышение ими активности ароматического кольца: C_3H_7 , $C\equiv N$, $COOH$, NHR , OR , Cl .

15.4. Выводы

15.4.1. Перечислите основные источники органических соединений.

15.4.2. Дайте сравнительную характеристику реакционной способности и химических свойств алканов, алкенов, алкинов и аренов.

15.4.3. Сформулируйте суть понятия «ароматичность» органических веществ.

15.4.4. Сравните реакционную способность бензола и его гомологов.

Работа 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ПАРАФИНА

16.1. Цель работы

16.1.1. Освоить экспериментальный и расчетный методы определения теплоты сгорания горючего вещества.

16.1.2. Установить зависимость теплоты сгорания углеводородов от их молярной массы.

16.1.3. Научиться оценивать горючесть вещества по его теплоте сгорания.

16.2. Подготовка к работе

16.2.1. Повторите тему «Энергетика химических процессов».

16.2.2. Теоретические сведения

Теплотой сгорания вещества называют тепловой эффект реакции окисления кислородом входящих в состав этого вещества элементов до образования высших оксидов. Так, углеводороды при полном сгорании образуют оксид углерода (IV) и воду.

Теплоту сгорания обычно относят к стандартным условиям: 298 К, давлению 101кПа, одному моль вещества - и называют *стандартной теплотой сгорания* $\Delta H_{сг}^0$ (кДж/моль).

В пожарно-технических расчетах теплоту сгорания обычно относят к единице массы (1 кг) или объёма (1 м³) горючего вещества и называют ее *удельной теплотой сгорания* $Q_{сг}$.

$$Q_{сг} = \frac{-\Delta H_{сг}}{M} \cdot 1000, \text{ кДж/кг}, \quad (16.1)$$

где $\Delta H_{сг}$ – стандартная теплота сгорания вещества, кДж/моль; M – молярная масса, г/моль.

Расчет теплоты сгорания, как и теплового эффекта любой реакции, можно произвести, если известны теплоты образования горючего вещества и продуктов его полного окисления (следствие закона Гесса).

Теплоту сгорания экспериментально определяют с помощью приборов – *калориметрической бомбы и газового калориметра*.

Теплота сгорания веществ, состав которых непостоянен (каменного угля, древесины, нефти и др.), может определяться по данным элементарного состава, для чего наиболее применима **формула Д.И. Менделеева**:

$$Q_{сг.н} = 339,4 \omega(C) + 1257 \omega(H) - 108,9[(\omega(O) - \omega(S)) - 25,1 (9 \omega(H) + \omega(W))], \quad (16.2)$$

где $Q_{сг.н}$ - низшая удельная теплота сгорания твердого или жидкого вещества, кДж/кг; $\omega(C)$, $\omega(H)$, $\omega(O)$, $\omega(S)$, $\omega(W)$ – массовые доли углерода, водорода, кислорода серы и влаги соответственно.

Литература: [1 - гл. V, § 51 – 52]; [2 - гл. VI, § 54 – 56, § 66 – 68].

16.3. Рабочее задание

При горении свечи происходит взаимодействие разогретого воска, в состав которого входят длинноцепочечные алканы, с кислородом. При этом происходит множество реакций, но для простоты обычно рассматривают превращение в целом. Например, горение одного из компонентов воска можно описать следующим уравнением:



Выполняйте работу в следующей последовательности:

1. Взвесьте консервную банку (объем 0,5 л) на технических весах с точностью до второго знака.
2. Налейте в банку 90-100 мл воды. Внося в воду небольшие кусочки льда, охладите ее до температуры на $9 \dots 10$ °С ниже комнатной. Лишний лед удалите.
3. Взвесьте банку с водой.
4. Закрепите свечу на стеклянной пластинке. Для этого подержите низ свечи над огнем, пока воск не растает и не начнет капать. Поставьте свечу на расплавленный воск и придерживайте её, пока воск не застынет.
5. Определите массу свечи вместе со стеклянной пластиной.
6. Соберите установку, показанную на рис. 4. Верхний конец свечи должен быть на расстоянии 2 см от дна банки.

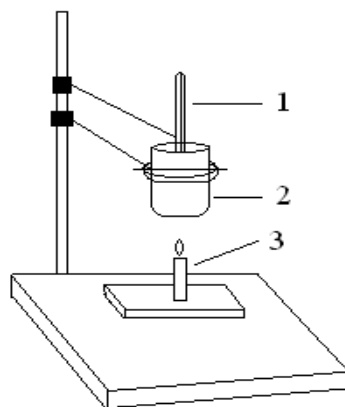


Рис. 4. Схема установка для определения теплоты сгорания:
1- термометр, 2 –банка, 3- свеча

7. Измерьте температуру воды с точностью до $0,2$ °С.
8. Зажгите свечу. Осторожно перемешивайте воду палочкой при нагревании. По мере сгорания свечи может возникнуть необходимость опустить банку, чтобы пламя было точно под её дном.
9. Продолжайте нагревание до тех пор, пока температура воды в банке не поднимется выше комнатной на столько же градусов, на сколько она была ни-

же её до начала эксперимента (например, если температура воды вначале была 15 °С, а комнатная – 25 °С, то вы должны нагреть воду до 35 °С). Сразу после этого потушите пламя.

10. Продолжайте помешивание, пока температура воды не перестанет повышаться. Запишите наибольшее значение.

11. Определите массу остывшей свечи, включая массу оплавившегося воска (вместе со стеклянной пластиной).

Основываясь на экспериментальных данных, рассчитайте:

- массу нагретой воды m_{H_2O} , г;
- массу сгоревшего парафина $m_{п}$, г;
- изменение температуры, равное разности конечной и начальной температур ΔT , °С;
- теплоту, поглощенную водой q , Дж; по формуле $q = m_{H_2O} \cdot C \cdot \Delta T$, где C – удельная теплоёмкость воды, равная 4,184 Дж/(°С·г);
- теплоту сгорания парафина $Q_{сг}$, допустив, что всё выделившееся при сгорании парафина тепло идет на нагревание воды:

$$Q_{сг} = \frac{q}{m_{п}}, \text{ Дж/г (кДж/кг)};$$

$Q_{сг} = \frac{q}{m_{п}} \cdot 352$, Дж/моль; где 352 г/моль – принятая нами молярная масса парафина;

- теплоту сгорания парафина по формуле Д.И. Менделеева (см. формулу (16.2)).

Сравните экспериментально определенную теплоту сгорания парафина с вычисленной по формуле Менделеева.

Результаты вычислений занесите в табл. 18.

Таблица 18

Таблица измеряемых величин

Измеряемая величина	Значение измеряемой величины
Масса пустой консервной банки, г	
Исходная масса свечи, г	
Комнатная температура, °С	
Исходная масса свечи, г	
Комнатная температура, °С	
Исходная температура воды в банке, °С	
Конечная температура воды в банке, °С	
Масса банки с водой, г	
Конечная масса свечи, г	

16.4. Выполните упражнения

16.5.1. Теплота сгорания октана C_8H_{18} равна 4817 кДж/моль, а угля равна

394 кДж/моль (при грубом приближении уголь – это 100-процентный углерод). Составьте термохимические уравнения реакций горения этих веществ. Рассчитайте удельные теплоты сгорания C_8H_{18} и угля. Сделайте вывод о том, какое из этих веществ более горючее.

16.5.2. С помощью формулы Д.И. Менделеева (см. формулу (16.2)) определите низшую удельную теплоту сгорания метана (кДж/кг) и сравните её с табличными данными ($Q_{сг.н}(CH_4) = 55600$ кДж/кг).

16.5. Выводы

16.4.1. Перечислите методы определения теплоты сгорания веществ.

16.4.2. Сравните экспериментальные данные с результатами расчета теплоты сгорания парафина по уравнению Менделеева и объясните причину их расхождений (если они имеются).

Работа 17. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

17.1. Цель работы

17.1.1. Познакомиться со строением, классификацией, номенклатурой спиртов и фенолов.

17.1.2. Изучить свойства спиртов, фенолов и понять зависимость между их строением и свойствами.

17.2. Подготовка к работе

17.2.1. Повторите разделы: представления о типах и механизмах реакций органических соединений.

17.2.2. Усвойте классификацию кислородсодержащих производных углеводов, их изомерию, номенклатуру.

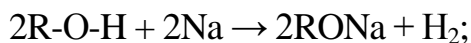
17.2.3. Теоретические сведения

Спирты (алкоголи) - производные углеводов, содержащие в своем составе одну или несколько гидроксильных групп (-ОН). Общая формула спиртов **R-ОН**.

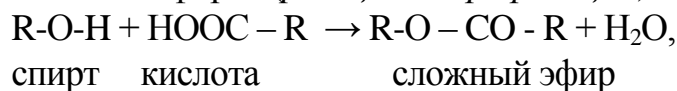
Химические свойства спиртов определяются, во-первых, присутствием реакционноспособной гидроксильной группы и, во-вторых, строением связанного с ней радикала. Реакции, идущие с участием гидроксильной группы, могут сопровождаться разрывом связи $O - H$ или $C - O$. Поскольку эти связи полярные, реакции спиртов и фенолов, в основном, протекают по гетеролитическому (ионному) механизму.

Важнейшие реакции спиртов:

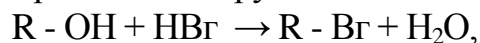
1) образование алкоголятов



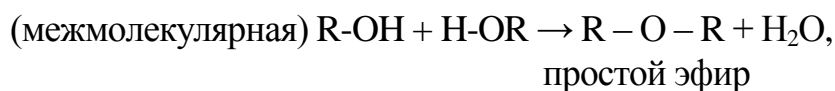
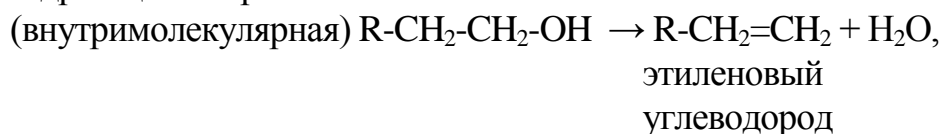
2) образование сложных эфиров (*реакция этерификации*)



3) замещение гидроксильной группы на галоген

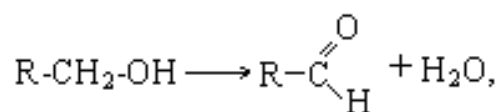


4) дегидратация спиртов

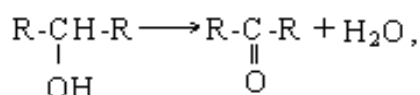


5) окисление спиртов:

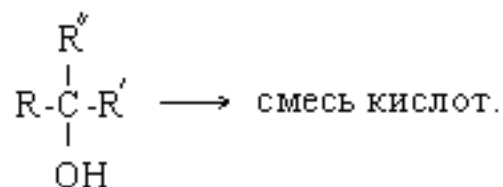
первичные спирты окисляются сравнительно легко до альдегидов



вторичные спирты окисляются до кетонов



третичные спирты окисляются с разрывом углеродной цепи до смеси кислот, окисление протекает в жестких условиях:



Используя реакции окисления, можно определить положение в цепи гидроксильной группы;

б) реакции электрофильного замещения ароматического кольца фенола (ОН-заместитель I рода)



Литература: [8 - гл. III, § 1 – 5; гл. IX, § 16].

17.3. Рабочее задание

17.3.1. Отношение спиртов и фенолов к активным металлам, гидроксидам и солям

1. В сухую пробирку поместите кусочек металлического натрия и добавьте 1 мл спирта. Поднесите горящую спичку к отверстию пробирки и убедитесь в выделении водорода.

После растворения натрия в спирте добавьте в ту же пробирку 1-2 мл воды и несколько капель фенолфталеина для определения реакции среды.

Напишите уравнения реакций образования алкоголята и его гидролиза.

2. В две пробирки внесите по 0,5 мл раствора CuSO_4 , затем добавьте в каждую пробирку по 0,5 мл раствора NaOH . Наблюдайте образование голубого студенистого осадка гидроксида меди. В первую пробирку добавьте немного пропилового спирта, а во вторую - глицерина. Встряхните содержимое пробирок и опишите свои наблюдения, составьте уравнения реакций. Сравните поведение спиртов.

3. Поместите в пробирку несколько кристаллов фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), добавьте ~ 2 мл воды и встряхните. Образовавшуюся эмульсию фенола разлейте на две пробирки, в первую пробирку добавьте несколько капель NaOH , во вторую - раствора FeCl_3 .

Напишите уравнения реакций взаимодействия фенола со щелочью и хлоридом железа (III). Реакция взаимодействия фенола с FeCl_3 является качественной реакцией на фенолы.

Какие выводы о кислотности спиртов и фенолов можно сделать на основании проведенных опытов и как это объяснить?

17.3.2. Образование сложных эфиров (реакция этерификации)

1. В пробирку поместите 1 мл концентрированной H_2SO_4 и осторожно добавьте 0,5 мл изоамилового спирта. Смесь часто встряхивайте и ох-

лаждайте, погружая её в холодную воду. По окончании реакции получается однородная жидкость, почти не имеющая запаха.

2. В большой пробирке смешайте 1 мл концентрированной уксусной кислоты (CH_3COOH), 2 мл изоамилового спирта ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) и 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 . Смесь нагревайте на водяной бане в течение нескольких минут, затем охладите и вылейте потемневшую жидкость в стакан с водой. Отметьте запах и растворение эфира в воде.

Напишите уравнения реакций образования сложного эфира изоамилового спирта. Какие природные соединения относятся к сложным эфирам? Где применяются эти производные?

17.3.3. Дегидратация спиртов

В пробирку налейте по 1 мл этилового спирта и концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагрейте до начала кипения. Прекратите нагревание и осторожно прилейте 5–10 капель спирта: образуется эфир, который обнаруживается по специфическому запаху. Затем поместите пробирку в деревянный держатель и снова нагревайте её, поджигая пары образовавшегося эфира. Эфир горит светящимся пламенем, пламя горящего спирта бесцветно. Чем объяснить это различие?

Напишите уравнения реакций получения диэтилового эфира и его горения. Какие побочные продукты могут образоваться в этом опыте? Напишите уравнения реакций.

17.3.4. Окисление спиртов и фенолов

1. В сухую пробирку поместите 1 мл изоамилового спирта ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$), несколько капель концентрированной H_2SO_4 и раствора бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Содержимое пробирки осторожно нагрейте. Наблюдайте изменение окраски раствора из оранжевой в зелёную вследствие восстановления Cr^{+6} в Cr^{+3} за счет окисления спирта. Напишите уравнения проводимой реакции. Как можно, используя реакцию окисления, отличить пропиловый, изопропиловый и трет. бутиловый спирты?

2. Опыт выполните демонстрационно. Поместите в пробирку ~ 0,5 г пирогаллола, прибавьте 1 мл концентрированного раствора NaOH , быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите до дна в другую пробирку, наполненную подкрашенной водой. Встряхните пробирку с пирогаллолом и опишите наблюдаемые явления. Предложите практическое использование этой реакции.

17.3.5. Бромирование фенола

В пробирку поместите несколько кристалликов фенола C_6H_5OH и ~ 1 мл воды и встряхните. К полученному водному раствору фенола добавьте по каплям бромную воду. Отметьте наблюдаемые изменения. Напишите уравнение реакции бромирования фенола и сравните ее с бромированием бензола и его гомологов.

17.4. Выполните упражнения

17.4.1. Составьте схему последовательного окисления этилового спирта до конечных продуктов и назовите образующиеся вещества по систематической номенклатуре.

17.4.2. Приведите примеры образования простых и сложных эфиров для пропилового спирта и этиленгликоля.

17.4.3. Как различить одноатомные, многоатомные спирты и фенолы? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

17.4.4. Напишите уравнение реакции этерификации глицерина азотной кислотой и укажите области применения получаемых продуктов.

17.4.5. Напишите уравнения реакций нитрования, сульфирования фенола. Где применяются полученные вещества?

17.5. Выводы

17.5.1. Перечислите способы получения спиртов и фенолов.

17.5.2. Дайте сравнительную характеристику реакционной способности и химических свойств спиртов и фенолов.

Работа 18. КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ: АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

18.1. Цель работы

18.1.1. Познакомится со строением, классификацией, номенклатурой альдегидов, кетонов, кислот и их производных.

18.1.2. Изучить свойства альдегидов, кетонов, кислот и их производных.

18.1.3. Понять зависимость между строением карбонилсодержащих соединений и их свойствами.

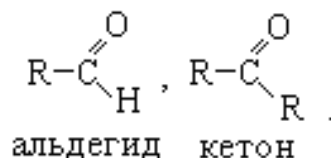
18.2. Подготовка к работе

18.2.1. Повторите разделы: «Свойства ненасыщенных углеводородов», «Представление о типах и механизмах реакций органических соединений».

18.2.2. Изучите классификацию кислородсодержащих производных углеводородов, их изомерию и номенклатуру.

18.2.3. Теоретические сведения

Альдегиды и кетоны - производные углеводородов, в которых содержится карбонильная группа $>C=O$:

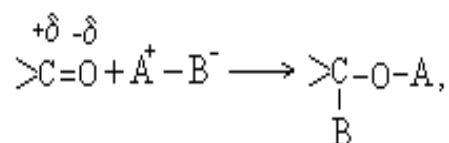


По своей природе альдегиды и кетоны имеют много общего, что проявляется в их химических свойствах. Поэтому рассматривать эти соединения удобно вместе, сопоставляя и подчеркивая сходство и различия между ними.

Альдегиды и кетоны - реакционноспособные соединения, вступающие в многочисленные реакции, обусловленные, главным образом, присутствием карбонильной группы ($C=O$).

Для двойной связи карбонильной группы характерны те же реакции, что и для этиленовых углеводородов, но её полярный характер приближает альдегиды и кетоны по свойствам к ацетиленам:

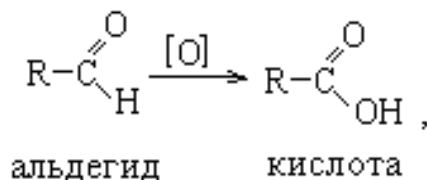
1) реакции нуклеофильного присоединения:



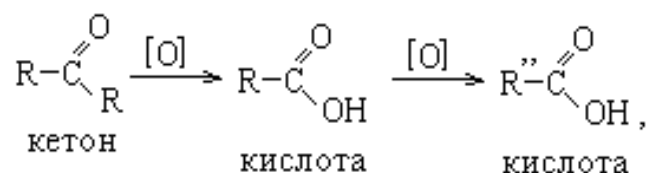
где $A \square B$ - это HCN , $NaHSO_3$, NH_3 , H_2O , $R - OH$, $R - COOH$ и т. д.;

2) реакции окисления:

очень мягкие условия:

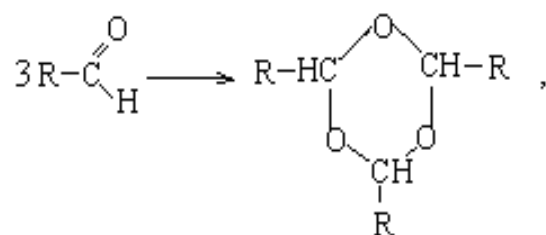


жесткие условия:

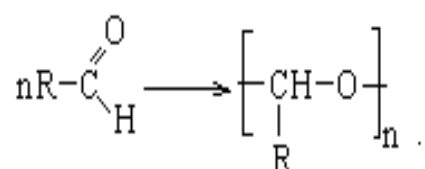


3) полимеризация (только для низших альдегидов):

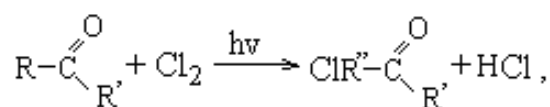
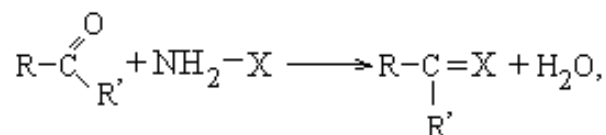
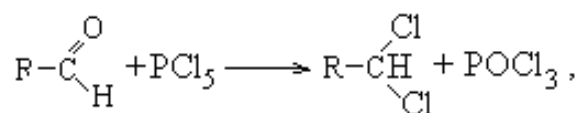
реакция циклизации



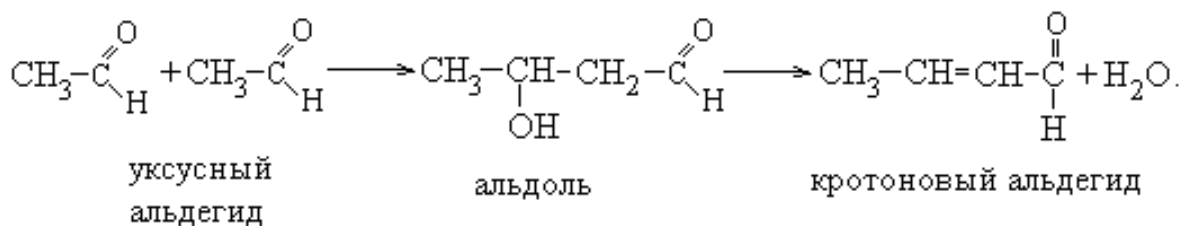
линейная полимеризация



4) реакции замещения:



5) реакции конденсации:



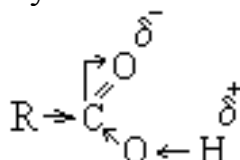
Альдегиды обладают большей реакционной способностью, чем кетоны.

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, которые содержат одну или несколько карбоксильных групп - COOH,



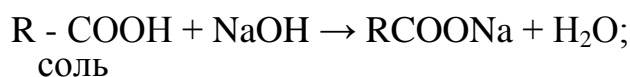
В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты делятся на предельные, непредельные, ароматические. Число карбоксильных групп определяет *основность* кислот.

Химические свойства карбоновых кислот зависят в первую очередь от карбоксильной группы. Строение этой группы и распределение электронной плотности в ней определяют высокую химическую активность кислот.

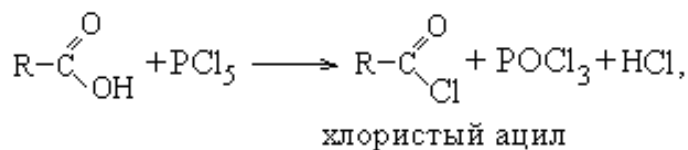


Карбоновые кислоты образуют следующие производные:

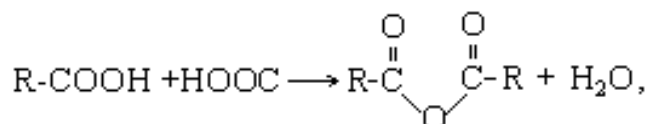
а) соли



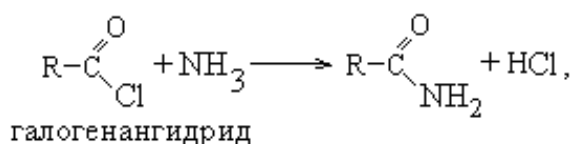
б) галогенангидриды



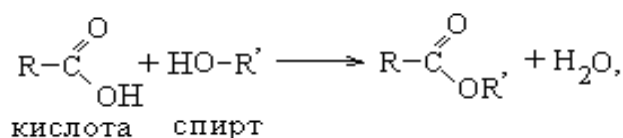
в) ангидриды



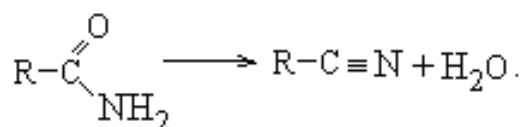
г) амиды



д) сложные эфиры



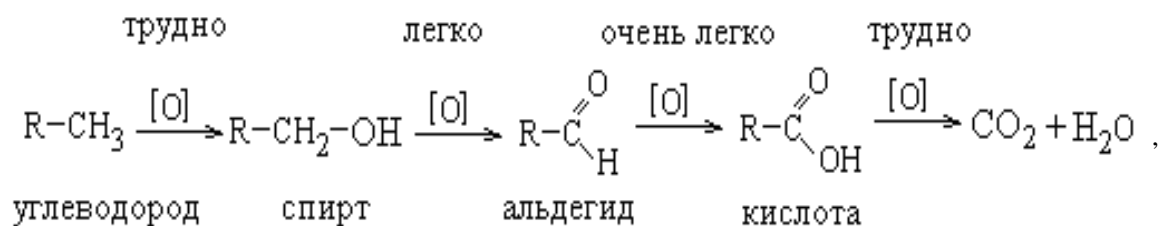
е) нитрилы



Карбоновые кислоты вступают в реакции, идущие за счет углеводородного радикала:

- а) реакции замещения насыщенных и ароматических кислот;
- б) реакции присоединения, полимеризации, окисления непредельных кислот.

Кислоты являются устойчивыми соединениями, занимающими предпоследнее место в цепи окисления углеводородов



вследствие чего они очень распространены в природе и широко применяются в практической деятельности человека. Кислоты и их производные используются как растворители, пластификаторы, исходные для получения полимеров, поверхностно-активных веществ и других очень важных материалов.

Литература: [8 – гл. III, § 11-14, § 18-23].

18.3. Рабочее задание

18.3.1. Полимеризация формальдегида (демонстрационно)

К 3 мл формалина (40-процентный раствор формальдегида в воде) добавьте 1 мл концентрированной H_2SO_4 и сильно встряхните.

При охлаждении через 20-30 мин выделяется осадок полимера. Напишите уравнение реакции и укажите, где применяется полимер формальдегида.

18.3.2. Окисление альдегидов

Приготовьте предварительно раствор оксида серебра: к 1 мл раствора нитрата серебра прибавьте по каплям водного аммиака до растворения первоначально образующегося осадка.

Налейте в пробирку 1 мл раствора формальдегида (формалина) и добавьте 1 мл свежеприготовленного аммиачного раствора оксида серебра. Для ускорения процесса добавьте ещё несколько капель щелочи. Встряхнув пробирку, наблюдайте образование серебра в виде зеркального налета на стенках пробирки. Если серебро не выделяется, то осторожно подогрейте смесь.

Напишите уравнение реакции «серебряного зеркала», которая является **качественной реакцией** на альдегиды.

Кетоны в этих условиях не окисляются. Почему? Как окисляются кетоны? Продемонстрируйте это на примере метилэтилкетона.

18.3.3. Конденсация альдегидов и кетонов

К 1 мл формалина добавить 0,5 мл раствора щелочи и 1 мл ацетона. Встряхните осторожно смесь. Отметьте наблюдаемые явления и напишите реакции альдольно-кратоновой конденсации.

18.3.4. Кислотные свойства карбоновых кислот

1. Поместите в три пробирки по 1 мл уксусной кислоты. В первую пробирку добавьте 1 каплю метилоранжа, во вторую - фенолфталеина, в третью - немного магниевых опилок. Что наблюдаете? Какие можно сделать выводы?

2. Несколько капель или кристаллов каждой из исследуемых кислот (уксусной; щавелевой, бензойной, стеариновой) взболтайте с 1 мл воды в пробирке.

В те пробирки, где содержится нерастворившаяся кислота, добавьте несколько капель концентрированного раствора щелочи и встряхните.

Какие выводы можно сделать о растворимости кислот? Напишите реакции образования солей карбоновых кислот при взаимодействии их с металлами и щелочами.

18.3.5. Образование и гидролиз сложных эфиров

Смешайте в пробирке 2 мл изоамилового спирта и 2 мл ледяной уксусной кислоты (CH_3COOH), добавьте 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 . Встряхнув содержимое пробирки, поместите её в горячую водяную баню ($60-70\text{ }^\circ\text{C}$). Затем охладите пробирку в холодной воде и добавьте 2 мл воды. Отметьте запах образовавшегося продукта.

Взяв пипеткой часть образовавшегося эфира (верхний слой), поместите примерно равные его количества в две пробирки. В каждую пробирку добавьте по 1 мл

воды, а затем в первую несколько капель H_2SO_4 , во вторую – несколько капель концентрированного раствора щелочи.

Нагрейте при встряхивании обе пробирки в горячей воде, отмечая различия в скорости исчезновения капель, а также запаха сложного эфира.

Напишите уравнения реакции образования и гидролиза сложного эфира и укажите на их практическое значение.

18.3.6. Окисляемость органических кислот

Приготовьте водные растворы исследуемых органических кислот (муравьиной, уксусной, бензойной, щавелевой, фумаровой). К каждому из полученных растворов добавьте по несколько капель растворов H_2SO_4 и перманганата калия (KMnO_4).

Различие в ходе окисления обнаруживаются по изменению окраски растворов сразу же или при стоянии в течение нескольких минут. Те растворы, которые почти не меняют окраску, встряхните и осторожно нагревайте.

Какие продукты образуются при окислении кислот? Какие кислоты легко окисляются и почему? Напишите уравнения реакций.

18.4. Выполните упражнения

18.4.1. Составьте схему последовательного окисления этилового спирта до конечных продуктов и назовите образующиеся вещества по систематической номенклатуре.

18.4.2. Напишите уравнение реакции конденсации ацетона.

18.4.3. Приведите уравнение реакции, с помощью которого можно отличить альдегиды от других кислородсодержащих органических соединений (на примере пропаналя).

18.4.4. Как можно доказать присутствие непредельных кислот в смеси с другими кислотами? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

18.5. Выводы

18.5.1. Дайте сравнительную характеристику реакционной способности и химических свойств: а) спиртов и фенолов; б) альдегидов и кетонов; в) предельных и непредельных кислот; г) одно- и многоосновных кислот.

18.5.2. Объясните, в чем суть пожарной опасности низкомолекулярных плохо растворимых в воде кислородсодержащих органических соединений.

Работа 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКЛОННОСТИ МАСЕЛ И ЖИРОВ К САМОВОЗГОРАНИЮ

19.1. Цель работы

19.1.1. Познакомиться с методикой определения склонности масел и жиров к самовозгоранию путем определения йодного числа.

19.1.2. Провести сравнительную характеристику различных животных и растительных жиров по их склонности к тепловому самовозгоранию.

19.2. Подготовка к работе

19.2.1. Повторите следующие темы: «Насыщенные и ненасыщенные углеводороды», «Многоатомные спирты, карбоновые кислоты и сложные эфиры».

19.2.2. Теоретические сведения

Жиры представляют собой смесь сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот (глицеридов). В состав жиров, как правило, входят остатки пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$, олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, линолевой $C_{17}H_{31}COOH$, линоленовой $C_{17}H_{29}COOH$ и других кислот. Пальмитиновая и стеариновая кислоты являются предельными, остальные – непредельными. *Твердые животные жиры состоят, в основном, из глицеридов насыщенных кислот, жидкие растительные жиры (масла) – из глицеридов непредельных кислот.*

Жиры и масла склонны к тепловому самовозгоранию, т.е. к резкому увеличению скорости экзотермических реакций в веществе, приводящему к возникновению очага горения. Последнее происходит под воздействием внешнего нагрева вещества выше температуры его самонагрева, но ниже температуры самовозгорания. *Чем больше в масле (жире) глицеридов непредельных кислот, тем более оно склонно к самовозгоранию.*

Существуют также машинное, трансформаторное, соляровое масла. Они представляют собой смесь, главным образом, предельных углеводородов, поэтому к самовозгоранию не способны, за исключением отработанных минеральных масел, которые могут содержать примеси непредельных соединений и, следовательно, могут самовозгораться.

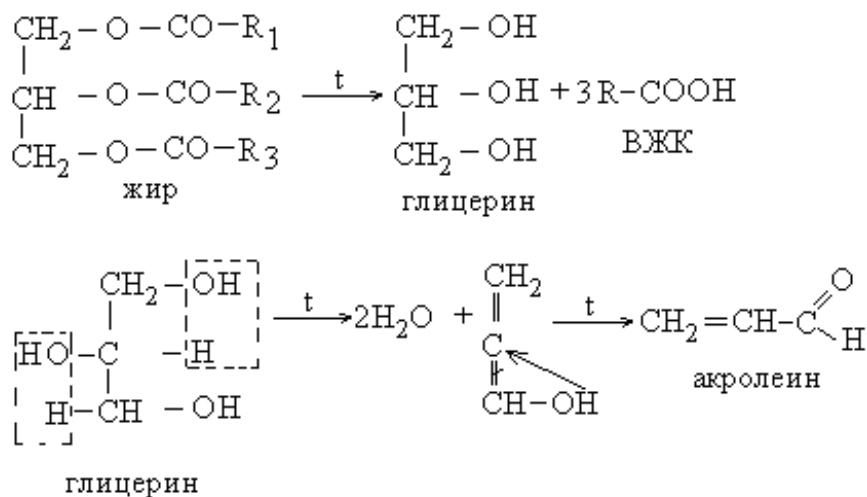
Самовозгорание масел и жиров часто является причиной пожаров. В соответствии с ГОСТ 12.1.044 – 89 склонность к самовозгоранию масел и жиров можно определить с помощью прибора Маккея и качественных реакций на жиры: акролеиновой пробы, эллаидиновой пробы, определением йодного числа.

Литература: [2, гл. XV, § 173]; [8 - гл. III, §§ 27-28].

19.3. Рабочее задание

19.3.1. Акролеиновая проба

Данный анализ основан на разложении жира (масла) до акролеина при нагревании по следующей схеме:



Получите у преподавателя вариант рабочего задания в соответствии с табл. 19.

Возьмите 1г исследуемого жира (масла), поместите в пробирку, добавьте 2 г гидросульфата калия KHSO_4 и нагрейте на горелке. Обнаруживают акролеин по резкому запаху и раздражению слизистой оболочки глаз. Образовавшийся акролеин (непредельный альдегид) свидетельствует о склонности жира (масла) к самовозгоранию.

На основании результатов эксперимента сделайте вывод о том, склонен ли исследуемый жир (масло) к самовозгоранию.

Таблица 19

Состав жиров и масел

Номер варианта	Жиры и масла	Глицериды кислот, % (масс.)				Йодное число
		пальмитиновой и стеариновой	олеиновой	линолевой	линолеиновой	

	Жиры					
1	Бараний	60	38	2	0	
2	Говяжий	60	40	0	0	
3	Свиной	46	50	4	0	
	Масла					
4	Подсолнечное	9	38	53	0	
5	Хлопковое	25	25	47	3	
6	Льняное	5	18	30	47	

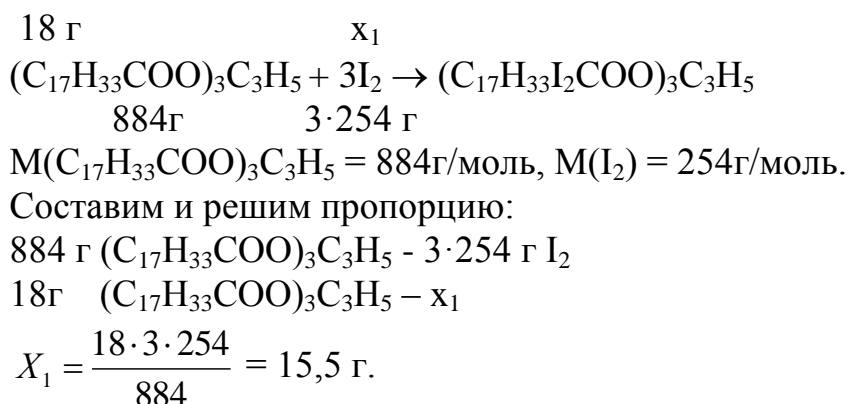
19.3.2. Определение йодного числа

Йодным числом называется количество граммов йода, присоединяющееся в определенных условиях к 100 г жира. Определение йодного числа основано на способности галогенов присоединяться к непредельным соединениям по месту разрыва двойных связей. При этом жирные ненасыщенные карбоновые кислоты переходят в производные насыщенного ряда. По количеству прореагировавшего йода количественно оценивают непредельность карбоновых кислот, входящих в состав жира (масла). Чем больше йода прореагирует с навеской исследуемого вещества, тем выше его непредельность и, значит выше склонность к самовозгоранию. Склонными к самовозгоранию считаются масла с йодным числом больше 50.

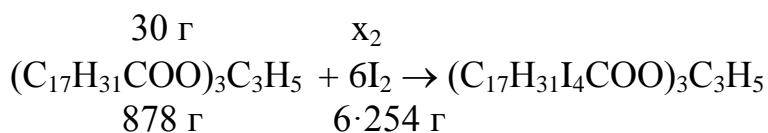
Пример расчета йодного числа

Определите йодное число льняного масла, состав которого указан в табл. 19.

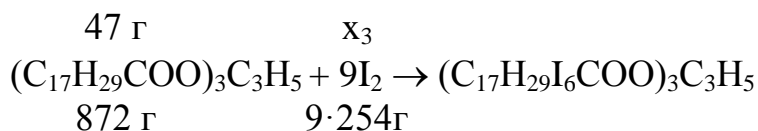
Решение. Глицериды пальмитиновой и стеариновой кислот являются предельными, поэтому при низких температурах не присоединяют йод. Определим количество I_2 , присоединяющегося к глицериду олеиновой кислоты:



Аналогично определим количество I_2 , присоединяющегося соответственно к 30 г глицерида линолевой и 47 г глицерида линоленовой и др. кислот.



$$\begin{array}{l} 30\text{г} (\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5 - 6 \cdot 254 \text{ г I}_2 \\ 878 \text{ г} (\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5 - x_2 \\ x_2 = 52\text{г}. \end{array}$$



$$\begin{array}{l} 872 \text{ г} (\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5 - 9 \cdot 254 \text{ г I}_2 \\ 47 \text{ г} (\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5 - x_3 \\ x_3 = 124,3 \end{array}$$

Йодное число = $x_1 + x_2 + x_3 = 15,5 + 52 + 124,3 = 191,8$ (г).

Йодное число = 191,8 г > 50, следовательно, льняное масло склонно к самовозгоранию.

Получите у преподавателя вариант задания из табл. 19. Рассчитайте Йодное число жира (масла), данного в вашем варианте.

Начертите в рабочей тетради табл. 19, внесите в неё данные всех вариантов (рассчитанных другими студентами) и сделайте вывод о том, какой из жиров (масел) наиболее склонен к самовозгоранию.

19.4. Выполните упражнения

19.4.1. Напишите уравнение реакции этерификации трехатомного спирта – глицерина стеариновой кислотой $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$. Назовите полученный продукт. К каким природным соединениям он относится? Склонен ли он к самовозгоранию?

19.4.2. Составьте уравнение щелочного гидролиза сложного эфира, полученного в задании №1. Что представляет собой полученный продукт?

19.4.3. С глицеридом какой из нижеприведенных кислот будет при обычных условиях взаимодействовать I_2 : $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$? Напишите уравнение реакции.

19.5. Выводы

19.5.1. Перечислите основные методы определения склонности жиров и масел к самовозгоранию.

19.5.3. Объясните, почему растительные жиры более склонны к самовозгоранию, чем животные.

Работа 20. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

20.1. Цель работы

20.1.1. Повторить тему «Гетерогенные дисперсные системы».

20.1.2. Изучить строение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и механизм их действия.

20.1.3. Освоить методы получения ПАВ и их свойства.

20.2. Подготовка к работе

20.2.1. Теоретические сведения

Поверхностно-активными (ПАВ) называются органические вещества, снижающие поверхностное натяжение (σ) вследствие их адсорбции на границе раздела фаз.

Поверхностно-активные вещества имеют дифильное строение, то есть в молекулах ПАВ содержатся одновременно гидрофобная и гидрофильная группы. *Гидрофобной группой*, как правило, является углеводородный радикал, содержащий 10 – 18 атомов углерода. В качестве *гидрофильных групп* выступают –COOH, -COONa, -SO₃Na, -ОН, -NH₂. На границе раздела фаз молекулы ПАВ располагаются так, что гидрофильная часть молекулы направлена к воде и растворена в ней, а гидрофобная – выталкивается из воды.

Обычно молекулы ПАВ изображаются следующим образом:

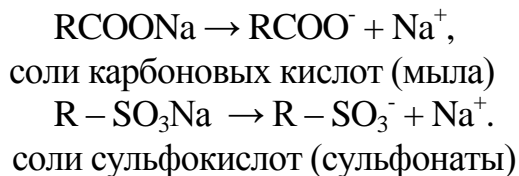


В зависимости от соотношения гидрофильной и гидрофобной групп каждое ПАВ характеризуется определенным гидрофильно-гидрофобным балансом (ГГБ).

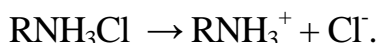
Истинная растворимость ПАВ мала. Но при некоторой концентрации – *критической концентрации мицеллообразования (ККМ)* – в растворе начинают образовываться агрегаты молекул – *мицеллы*, формирующие коллоидный раствор, и общая растворимость ПАВ резко увеличивается. ККМ является важнейшей характеристикой ПАВ. Величина ККМ связана с гидрофильно-гидрофобным балансом молекулы ПАВ.

ПАВ в соответствии с особенностями их строения и поведения в воде делятся на три основные группы: анионоактивные, катионоактивные, амфолитные и неионогенные.

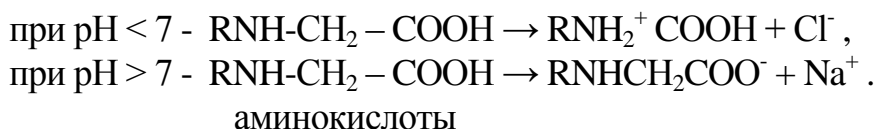
Анионоактивные ПАВ (АПАВ) диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы, например:



Катионоактивные ПАВ (КПАВ), диссоциируя в воде, образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы, например:



Амфолитные ПАВ (АПАВ) содержат одновременно анионо- и катионоактивные группы. В кислой среде эти ПАВ ведут себя как катионы, а в щелочной – как анионы:



Неионогенные ПАВ (НПАВ) – такие вещества, молекулы которых не способны к диссоциации. Дифильные молекулы НПАВ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами, обычно гидроксильными или эфирными, например: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$.

Суть действия ПАВ сводится к ориентированной адсорбции их молекул на границе раздела фаз, что приводит к изменению характера поверхности дисперсной фазы. На рис. 5 показана стабилизация поверхностно-активным веществом эмульсии типа «масло в воде» и «вода в масле».

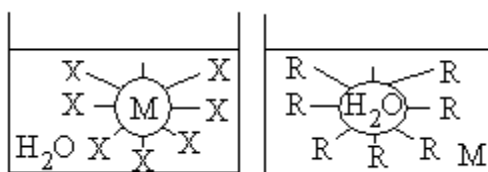


Рис. 5. Схема стабилизации эмульсии поверхностно-активным веществом

Поверхностно-активные вещества используются как моющие средства, стабилизаторы дисперсных систем, эмульгаторы, пенообразователи, смачиватели.

Литература: [1- гл. 6, § 6.3]; [2 - гл. X, § 105]; [8 - гл. 10, § 1-7].

20.3. Рабочее задание

20.3.1. Омыление жиров щелочью (получение мыла)

В фарфоровую чашку поместите 3 г жира и 6-7- мл концентрированного раствора щелочи. Нагревайте смесь на песчаной бане 20 - 30 минут до кипения, часто помешивая палочкой. Время от времени подливайте в смесь дистиллированную воду взамен выкипающей, сохраняя первоначальный объём.

Через 20 минут после начала нагревания проверьте полноту омыления, для чего отлейте несколько капель смеси в пробирку, добавьте 5 мл дистиллированной воды и нагрейте раствор на спиртовке. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным. В противном случае смесь жира и щелочи продолжайте нагревать ещё несколько минут, после чего снова проверьте полноту омыления.

Когда полное омыление будет достигнуто, добавьте в чашку при перемешивании палочкой 10-15 мл насыщенного раствора поваренной соли (NaCl), после чего дайте отстояться и остыть. На поверхности водного раствора всплывает слой мыла, затвердевающий при охлаждении, выньте его и используйте для следующих опытов.

Напишите уравнение реакции получения мыла. Определите характер групп молекулы мыла и класс мыла как поверхностно-активного вещества.

20.3.2. Растворимость и обменные реакции мыла

1. В водном растворе мыла часть молекул присутствует в свободном состоянии (истинный раствор), часть молекул агрегирует, т.е. сцепляется своими гидрофобными концами, образуя более или менее крупные агрегаты - мицеллы (коллоидный раствор). Разбавленные коллоидные растворы - золи, концентрированные, в которых мицеллы контактируют друг с другом и образуют связнодисперсную систему - гели.

В две пробирки поместите ~ 0,2 г одного и того же мыла и добавьте в одну пробирку 1 мл, а в другую - 8 мл дистиллированной воды. Нагрейте обе пробирки при постоянном встряхивании до растворения кусочка мыла, затем охладите их в стакане с холодной водой.

Обратите внимание на состояние растворов в обеих пробирках. Что происходит с их содержимым при сильном встряхивании?

2. Полученный разбавленный раствор мыла разделите на три пробирки и добавьте в первую - раствор CaSO_4 , в другую - MgCl_2 , в третью - FeCl_3 . Встряхните содержимое пробирок, отметьте изменение в них и сравните с поведением мыла в дистиллированной воде. Объясните происходящие процессы с помощью уравнений химических реакций. Какое значение имеют эти процессы на практике?

20.3.3. Эмульгирующие и моющие свойства мыла (демонстрационно)

1. В две пробирки поместите по несколько капель бензола и добавьте в одну из них 1 мл воды, а в другую 1 мл раствора мыла (из предыдущего опыта). Сильно встряхните обе пробирки до получения эмульсии и поставьте в штатив.

Через несколько минут отметьте состояние систем в пробирках и объясните наблюдаемое.

2. В пробирке сильно встряхните 10 мл воды с небольшим количеством тонкой сажи. Полученную взвесь сажи отфильтруйте через бумажный фильтр. Когда вода стечет, выньте фильтр из воронки, разверните его и сложите наоборот, затем вложите фильтр в воронку. Пропустите через этот фильтр в пустую пробирку сначала несколько миллилитров чистой воды, а затем, дав воде стечь и сменив пробирку, несколько миллилитров мыльного раствора. Обратите внимание на профильтрованные растворы в обеих пробирках. Объясните роль мыла в этом случае.

20. 3.4. Определение пенообразующей способности ПАВ и устойчивости пен

Пены представляют собой высококонцентрированные дисперсии газа в жидкости. Пены образуются при диспергировании газа (воздуха) в жидкости в присутствии стабилизатора. Роль стабилизатора выполняют ПАВ, которые в рассматриваемом случае называются пенообразователями.

Одной из причин разрушения пены может быть истечение воды из пузырьков пены. Пена может разрушаться также из-за диффузии газа через прослойки, приводящей к росту крупных пузырьков за счет мелких. Основные характеристики пены: кратность, устойчивость и дисперсность.

Кратность пены характеризует её пенообразующую способность и определяется отношением объема пены к объёму раствора, пошедшего на образование пены. Так, в пожаротушении используются пены с кратностью не менее 70, а в технологии бетонов – 5.

Устойчивость пены можно определить по времени существования определенного объема пены, например половины её объёма («время жизни» пены).

Дисперсность пены связана с размером газовых пузырьков.

Получите пену, встряхивая раствор пенообразователя в цилиндре с притертой пробкой. Для этого в цилиндр емкостью 100 мл налейте 20 мл раствора ПАВ и встряхните в течение 15 с (одно встряхивание в секунду). После прекращения встряхивания заметьте время и одновременно измерьте объём образовавшейся пены (V_0).

Для изучения кинетики разрушения пены отмечайте изменение объёма пены (V_1, V_2, V_3 и т.д.) через 1 – 2 минуты до исчезновения столба пены или до разрушения половины объёма пены. Постройте график кинетики разрушения пены (объём пены – время). Рассчитайте кратность пены ($V_0/V_{\text{раствора}}$) и её устойчивость («время жизни» пены): $U = H_{10}/H_0$. Данные занесите в табл. 20.

Таблица 20

Характеристика пены

Наименование ПАВ	Объём пены $V_0, \text{см}^3$	Кратность ($V_0/V_{\text{раствора}}$)	Устойчивость («время жизни» пены)

Сравните пенообразующую способность разных ПАВ и устойчивость образующих пен. Могут ли изученные ПАВ использоваться для тушения пожаров в качестве пенообразователя?

20.4. Выполните упражнения

20.4.1. Напишите уравнения реакций сульфирования насыщенных углеводородов, высших жирных спиртов и определите класс полученных таким способом поверхностно-активных веществ.

20.4.2. Графически изобразите адсорбцию ПАВ на границе раздела фаз вода-воздух.

20.5. Выводы

20.5.1. Отметьте, каким строением должны обладать молекулы вещества, чтобы проявлять свойства ПАВ.

20.5.2. Назовите основные направления использования ПАВ.

Работа 21. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

21.1. Цель работы

21.1.1. Познакомиться с классификацией, структурой, способами получения и основными физико-химическими свойствами полимеров.

21.1.2. Установить взаимосвязь химического строения с горючестью и термостойкостью полимеров.

21.1.3. Освоить основные направления снижения пожарной опасности полимерных материалов.

21.2. Подготовка к работе

21.2.1. Теоретические сведения

Полимерами называются соединения с очень большой молекулярной массой, макромолекулы которых состоят из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов – элементарных звеньев. Последние являются остатками молекул низкомолекулярных веществ - мономеров. Формулу полимера можно в общем виде выразить как $(-M-)_n$, где M – элементарное звено, n – степень полимеризации, т.е. число звеньев в макромолекуле.

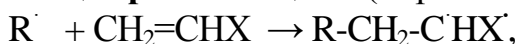
Высокомолекулярные соединения получают методами полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация – процесс соединения одинаковых или разных молекул мономеров в молекулы полимеров за счет разрыва кратных связей. Реакция полимеризации не сопровождается выделением побочных продуктов, и макромолекулы имеют тот же элементарный состав, что и мономер. Полимеризация протекает по цепному механизму. В зависимости от природы активного центра, начинающего и ведущего цепь, различают радикальную и ионную (A^+ - анионная, B^- - катионная) полимеризацию.

В зависимости от способа образования свободного радикала, начинающего реакцию цепь, различают несколько видов радикальной полимеризации: термическую, фотохимическую, инициированную, радиационную.

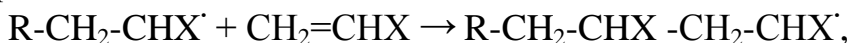
Процесс полимеризации происходит в три стадии:

- **инициирование цепи** (образование активного центра)

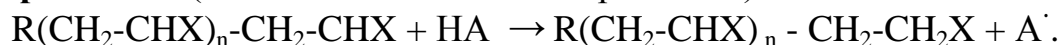


инициатор

- **рост цепи**



- **обрыв цепи** (поглощение свободного радикала)



регулятор

Если полимер образуется совместной полимеризацией двух или нескольких различных по природе мономеров, процесс называется **сополимеризацией**.

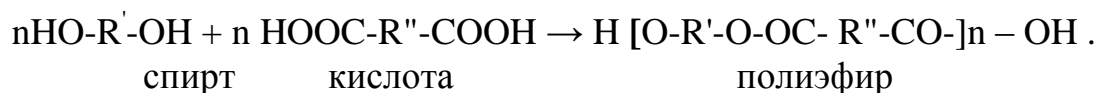
Поликонденсация – процесс образования полимеров за счет взаимодействия функциональных групп (-ОН, -СООН, -NH₂, -Hal и др.) мономеров, сопровождающийся выделением побочных продуктов: H₂O, HCl, NH₃ и др. В этом случае элементные составы полимеров и исходных мономеров не совпадают.

Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны иметь не менее двух реакционно-способных функциональных групп. В случае бифункциональных мономеров при поликонденсации образуются **линейные** полиме-

ры, если функциональность равна трем и более, то образуются **разветвленные** или **пространственные** полимеры.

К поликонденсационным полимерам относятся полиэфиры, полиамиды, которые содержат в полимерной цепи кроме атомов углерода кислород, азот и образуют группу гетероцепных полимеров.

Например,



К особенностям высокомолекулярных соединений следует отнести: отсутствие определенной температуры плавления (они плавятся в широком интервале температур); для некоторых – разложение ниже температуры плавления; наличие только двух агрегатных состояний (твердого и жидкого); плохую растворимость в воде или полное её отсутствие; высокую прочность и химическую инертность.

Полимеры могут подвергаться термической, фотохимической, окислительной, радиационной и другим **деструкциям**, т.е. разрушению под действием теплоты, света, кислорода и радиации соответственно. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекулы, изменяются физические и химические свойства полимеров, что делает их непригодными для дальнейшей эксплуатации.

Устойчивость полимеров к действию различных физико-химических факторов зависит от их строения и прежде всего от наличия легко окисляющихся групп и числа связей в макромолекуле.

Для замедления деструкции в состав полимеров вводят **стабилизаторы**, чаще всего антиоксиданты, т.е. ингибиторы реакции окисления (фосфаты, фенолы, ароматические амины).

При пожаре полимеры подвергаются одновременному воздействию тепла и кислорода (термоокислительная деструкция). Процесс горения полимерных материалов сопровождается значительным выделением энергии, обильным дымообразованием, выделением токсичных продуктов разложения и горения. Все это обуславливает высокую пожарную опасность полимеров и материалов на их основе. Последняя может быть снижена за счет создания термостойких полимеров и придания горючим полимерным материалам огнезащитных свойств, введения ингибиторов горения – антипиренов, применения огнезащитных покрытий.

Литература: [2 - гл. XV, § 177]; [8 - гл. XII, § 1-4; гл. XIII, § 3 -8].

21.3. Рабочее задание

А. Синтез полимеров

21.3.1. Полимеризация стирола (или метилметакрилата)

а) в эмульсии. Эмульсионная полимеризация - способ проведения радикальной полимеризации в эмульсии мономера. Преимущества этого метода заключаются в легкой регулируемости процесса, в возможности достижений высокой скорости реакции и высоких молекулярных масс полимеров.

Основными компонентами в эмульсионной полимеризации являются мономер, дисперсионная среда (вода), эмульгатор (ПАВ) и водорастворимый инициатор (радикальный катализатор).

В результате реакции образуется коллоидный раствор полимера в воде - латекс.

В коническую колбу на 100 мл внесите 20 мл дистиллированной воды и 0,5 мл стеарата натрия, нагрейте до 60 °С и интенсивным перемешиванием добейтесь полного растворения соли образования устойчивой пены. Добавьте к мыльному раствору 3 мл стирола и при постоянном перемешивании внесите в колбу по каплям заранее приготовленный раствор инициатора (5мл дистиллированной воды и 0,1 г персульфата аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Всю массу в колбе 15 минут осторожно нагревайте и интенсивно перемешивайте до образования густого, однородного на вид, белого продукта (латекса). После охлаждения массы влейте в нее раствор алюмокалиевых квасцов, наблюдайте разрушение латекса и выделение полимера;

б) в блоке. Полимеризация в блоке или в массе - простейший способ полимеризации чистого мономера. В данном случае трудно поддерживать температуру и контролировать реакцию, поэтому метод не находит широкого применения. Примером блочной полимеризации является промышленное получение блоков полиметилметакрилата - органического стекла.

В широкую пробирку с обратным воздушным холодильником внесите 3 мл стирола, несколько кристалликов перекиси бензоила и нагревайте в течение часа над плиткой. По окончании процесса образовавшийся полимер представляет собой густую, малоподвижную прозрачную массу, которая при охлаждении затвердевает.

Напишите уравнение реакции получения полистирола. Выделите три стадии процесса, учитывая его гомолитический механизм.

Укажите основные направления использования полимерного латекса и блока.

21.3.2. Получение фенолформальдегидного полимера (резола)

В круглодонную колбу с обратным холодильником внесите 3 г фенола, 5 мл формалина и 2 мл концентрированного раствора аммиака. Содержимое колбы на-

гревайте над плиткой, периодически помешивая и приливая раствор аммиака, в течение часа. В процессе поликонденсации реакционная смесь мутнеет и разделяется на два слоя: верхний - водный и нижний - густой, светло-желтый продукт поликонденсации (резол). Содержимое колбы вылейте в фарфоровую чашку, водный слой слейте, а нижний промойте несколько раз водой. Затем оставшийся в чашке продукт нагрейте на плитке до затвердевания, при этом резол переходит в резит.

Напишите реакцию получения резола и перехода его в резит. Отметьте условия, в которых получают фенолформальдегидную смолу - новолак, чем она отличается от резола и каковы возможности использования каждой из них.

21.3.3. Конденсация карбамида с формальдегидом (опыт проводить в вытяжном шкафу)

Смесь, состоящую из 3 г карбамида (мочевины) и 8 мл формалина, осторожно нагрейте в широкой фарфоровой чашке на плитке, добавив несколько капель 2 нормального раствора гидроксида натрия. После полного растворения карбамида смесь нагревается ещё несколько минут до превращения её в вязкую массу (карбамидный клей).

Часть клея перенесите в другую чашку, добавьте 1-2 мл воды (можно подкрашенной органическим красителем), нагрейте на плитке до кипения и проведите отверждение полимера с помощью нескольких кристалликов щавелевой кислоты. Напишите реакции получения и отверждения карбамидоформальдегидного полимера. Отметьте свойства полимера до и после отверждения.

21.3.4. Получение глифталевой смолы

Поместите в широкую пробирку 2 г фталевого ангидрида и 1г глицерина. Закройте пробирку пробкой с вставленной в неё вертикальной трубкой и нагрейте на плитке, поддерживая непрерывное кипение смеси в течение 40-60 минут.

Жидкость в пробирке густеет и в конце нагревания желтеет. С увеличением продолжительности нагревания увеличивается вязкость продукта.

Объясните происходящие со временем изменения и напишите реакцию поликонденсации глицерина и фталевого ангидрида. Дайте полную классификацию полученного полимера.

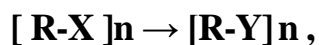
Б. Химические свойства полимеров

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 степени полимеризации и строения макроцепи:



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

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.

21.3.5. Термическая деструкция полиметилметакрилата

Полиметилметакрилат – органическое стекло (плексиглас), получается при полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) в присутствии инициатора (пероксида бензоила $C_6H_5-CO-O-O-CO-C_6H_5$) и представляет собой бесцветную прозрачную массу.

При $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ полиметилметакрилат деполимеризуется с образованием исходного мономера – метилметакрилата.

1. Над пламенем горелки или на асбестовой сетке нагрейте пластинку из органического стекла, затем согните её. Убедитесь, что полимер обладает свойством термопластичности.

2. Насыпьте в пробирку $1/3$ её объёма стружки органического стекла и закройте пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустите в другую пробирку, погруженную в стакан с ледяной водой. Пробирку с полиметилметакрилатом укрепите в штативе наклонно для стекания образующейся жидкости. Реакционную пробирку нагрейте в пламени спиртовки сначала осторожно, затем сильно.

Кусочки полимера при нагревании спекаются и постепенно улетучиваются. В приёмнике собирается желтоватая жидкость – метилметакрилат. После остывания содержимое пробирки с продуктами деструкции (деполимеризации) разделите на две части. К одной из них добавьте ~ 1 мл бромной воды, к другой $\sim 1-2$ мл подкисленного раствора перманганата калия. Наблюдайте обесцвечивание растворов. О чем это свидетельствует?

Напишите уравнение реакции термической деструкции исследуемого полимера и уравнения реакций, подтверждающих неопределенность продукта разложения.

21.3.6. Выделение хлористого водорода при термическом разложении поливинилхлорида

Пробирку укрепите в штативе в горизонтальном положении. В неё поместите немного поливинилхлоридной смолы или обрезок поливинилхлоридной изоляции электропровода длиной 1 см. У отверстия пробирки поместите 1 каплю раствора нитрата серебра AgNO_3 . Осторожно нагрейте середину пробирки над пламенем горелки.

Поливинилхлоридная смола размягчается, темнеет и начинает разлагаться с выделением газообразных продуктов реакции. Для определения их состава поднесите к отверстию пробирки стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, или смоченную водой лакмусовую бумажку. Убедитесь, что реакции в пробирках сопровождаются выделением хлористого водорода. Что происходит с каплей раствора AgNO_3 ?

Каковы продукты термоокислительного разложения полимерных материалов, содержащих: а) углерод, водород и кислород; б) азот; в) серу? В чем заключается их опасность?

21.3.7. Особенности горения полимерных материалов

Получите у преподавателя образец одного из полимерных материалов: из полиэтилена, полихлорвинила, полистирола, полиметилметакрилата, полиформальдегида, капрона и белка.

Внесите полимерный материал в пламя горелки. Обратите внимания на цвет и другие характерные особенности пламени, на запах продуктов разложения и горения полимерных материалов. Обратите внимание на отличительные особенности горения образцов на основе различных полимеров.

Результаты наблюдения отобразите в виде табл. 21.

Таблица 21

Особенности горения различных полимерных материалов

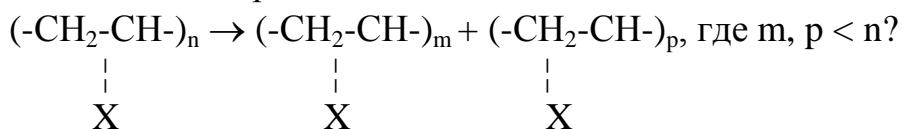
Название полимера	Элементарное звено	Физические свойства	Важнейшие материалы и изделия на основе полимера	Отношение к нагреванию	Характерный запах при горении (разложении)	Продукты разложения и горения
Полиэтилен						
Полихлорвинил						
Полистирол						
Полиметилметакрилат						
Полиформальдегид						
Капрон						

21.4. Выполните упражнения

21.4.1. Напишите уравнения реакций полимеризации пропилена, хлорвинила; сополимеризации бутадиена со стиролом; уравнения реакций поликонденсации аминокaproновой кислоты ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO}$), фенола с формальдегидом. Укажите области применения получаемых продуктов.

21.4.2. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: метан \rightarrow ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow стирол \rightarrow полистирол.

21.4.3. Под влиянием каких факторов может происходить следующее превращение полимеров:



Как называется данный процесс?

21.5. Выводы

21.5.1. Отметьте, в чем принципиальные отличия реакции полимеризации от поликонденсации и как это учитывается при подборе условий их проведения.

21.5.2. Объясните, в чем состоит суть пожарной опасности полимеров и материалов на их основе.

21.5.3. Выделите особенности химических превращений полимеров по сравнению с низкомолекулярными веществами.

21.5.4. Перечислите основные направления снижения пожарной опасности полимерных материалов.

Работа 22. БИОПОЛИМЕРЫ

22.1. Цель работы

22.1.1. Познакомиться с составом и строением биополимеров.

22.1.2. Изучить важнейшие реакции белков и полисахаридов.

22.1.3. Освоить качественные реакции белков.

22.2. Подготовка к работе

22.2.1. Познакомьтесь с распространением и значением в природе биополимеров.

22.2.2. Повторите методы получения полимеров, классификацию и особенности их химических свойств.

22.2.3. Теоретические сведения

А. Углеводы

Углеводы относятся к органическим соединениям, содержащим одновременно в молекуле альдегидную (или кетонную) группу и несколько спиртовых групп. Углеводы – довольно обширная группа природных веществ, которые играют важную роль в жизни человека, животных и растений. Углеводы – один из основных продуктов питания. В то же время они имеют и большое промышленное значение (целлюлозно-бумажная, деревообрабатывающая, текстильная, пищевая, химическая и многие другие отрасли промышленности заняты переработкой углеводородного сырья).

Все углеводы можно разделить на две большие группы: **простые углеводы**, которые не подвергаются гидролизу, и **сложные** углеводы, которые подвергаются гидролизу и образуют при этом простые углеводы.

Несахароподобные полисахариды – природные высокомолекулярные вещества, представляющие собой продукты конденсации большого числа молекул моносахаридов. Общая формула полисахаридов – $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Основными представителями несахароподобных полисахаридов являются крахмал и целлюлоза (клетчатка).

Крахмал (рис. 6) построен из остатков α -D-глюкозы, связанных между собой α -(1,4')- глюкозидными связями. Это резервный продукт многих растений.

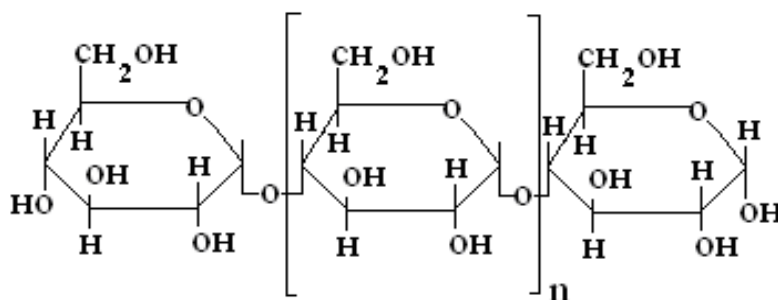
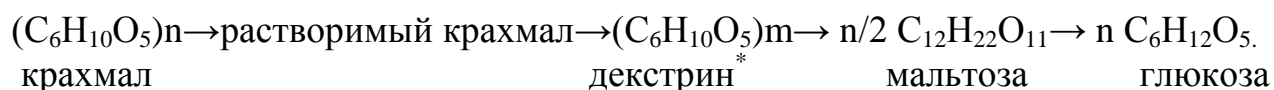


Рис.6. Схема молекулы крахмала

При гидролизе крахмала (при нагревании в присутствии кислот) образуются различные промежуточные продукты.



* Декстрин – менее сложный, чем крахмал, полисахарид.

Целлюлоза, или клетчатка, (рис. 7) - главная составная часть растительных клеток. Целлюлоза в чистом виде обычно в природе не встречается. Но волокна хлопчатника (очищенная вата) и фильтровальная бумага могут служить почти чистой целлюлозой.

Целлюлоза представляет собой полисахарид, который, как и крахмал, состоит из остатков D-глюкозы. Однако в отличие от крахмала эти остатки связаны между собой не α -(1,4')-, а β -(1,4')- глюкозидными связями.

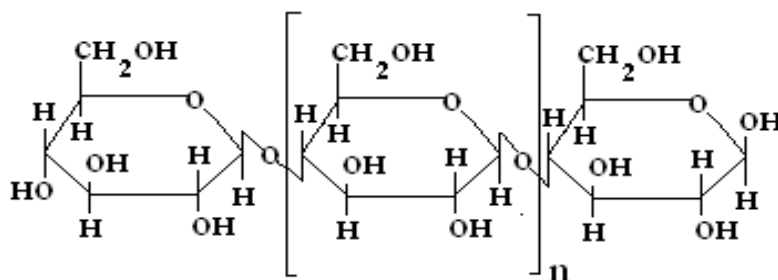
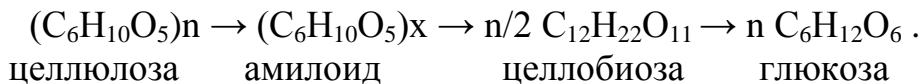
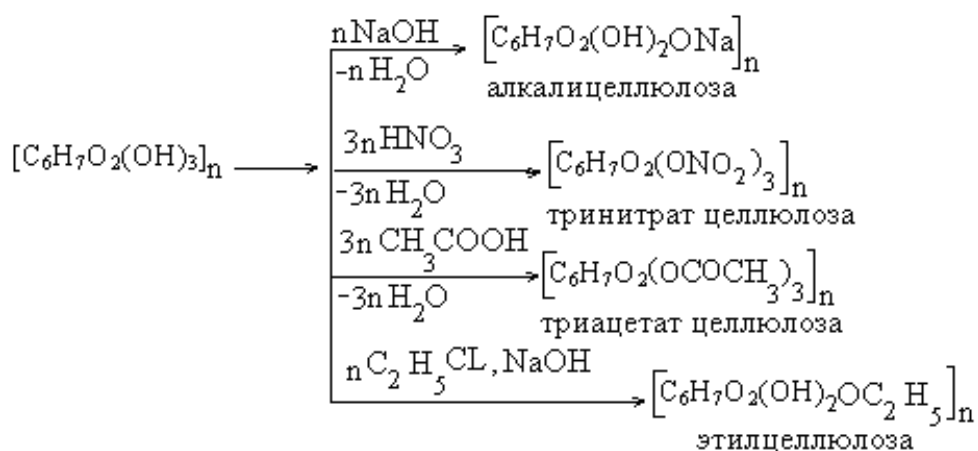


Рис. 7. Схема молекулы целлюлозы

Целлюлоза - химически инертное вещество. Она нерастворима в воде, эфире, ацетоне и других растворителях. Хорошо растворяется в концентрированном растворе $ZnCl_2$ и в реактиве Швейцера (раствор $Cu(OH)_2$ в концентрированном растворе аммиака), трудно подвергается гидролизу. Однако при нагревании целлюлозы с минеральными кислотами можно получить:



Химические свойства целлюлозы определяются в основном присутствием в ней в большом количестве гидроксильных групп, по три в каждом элементарном звене (остатки D-глюкозы).



Литература: [2 – гл. XV, § 174]; [8 – гл. VI, § 15-20].

22.3. Рабочее задание

22.3.1. Гидролиз крахмала кислотами

Около 1 г сухого крахмала взболтайте с 5-6 мл воды, дайте отстояться 1-2 мин, слейте воду и повторите промывание еще 2 раза новыми порциями воды. Добавив последнюю порцию воды, хорошо взболтайте смесь, вылейте суспензию крахмала в 50 мл воды, нагретой до кипения в стакане или колбе. Образуется почти прозрачный, слегка опалесцирующий крахмальный клейстер. Напишите схему постепенного гидролиза крахмала.

Раствор охладите, и проведите с ним следующую реакцию: к 1-2 мл раствора крахмала добавьте каплю раствора иода. Полученную темно-синюю жидкость нагревайте. Окраска исчезает, но при охлаждении снова появляется. Это качественные реакции на крахмал.

22.3.2. Растворение и гидролиз целлюлозы кислотами

В пробирку с 7-8 мл холодной 70-процентной серной кислоты поместите кусок свернутой жгутом фильтровальной бумаги или ваты. При встряхивании в течение 1-2 мин волокна целлюлозы разъедаются и вскоре почти полностью исчезают, образуется бесцветный густой раствор. Поясните происходящее с помощью уравнения реакции.

22.3.3. Получение азотнокислых эфиров (нитратов) целлюлозы

В колбу налейте 4 мл концентрированной азотной кислоты и осторожно при взбалтывании добавьте 8 мл концентрированной серной кислоты. Слегка охладив сильно разогретую смесь кислот, погрузите в нее небольшой комочек ваты. Осторожно помешивая, содержимое колбы нагрейте на водяной бане при 60-70 °С. Через 5 мин выньте палочкой и хорошо промойте в сосуде с водой (сменяя воду несколько раз) образовавшийся продукт. Промытую вату хорошо отожмите сначала в руке, а затем в фильтровальной бумаге, просушите в чашке на кипящей водяной бане. Полученный желтый сухой волокнистый нитрат целлюлозы – *коллоксилин* разделите на две части:

а) один кусочек коллоксилиновой ваты при помощи тигельных щипцов внесите в пламя горелки – вата сильно вспыхивает;

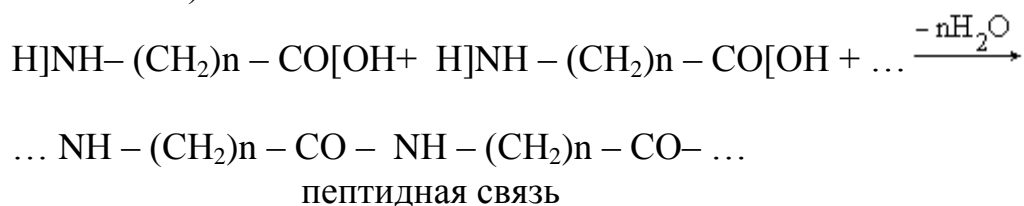
б) к другому кусочку коллоксилиновой ваты в сухой пробирке добавьте 2 мл смеси спирта и эфира (1:3). Коллоксилин постепенно набухает, и образуется коллоидный раствор – *коллодий*. Вылитый на стеклянную пластинку коллодий после испарения растворителя образует пленку. Пленка коллоксилина, внесенная в пламя, сгорает медленно.

Для сравнения проводят опыты а) и б) с кусочками не обработанной смесью кислот ваты. Напишите уравнения протекающих реакций и назовите образующиеся соединения.

Б. Белки

Белки – это природные высокомолекулярные органические вещества, макромолекулы которых построены из огромного количества остатков α – **аминокислот**, соединенных между собой пептидными связями (NH – CO).

Белки являются основой всего живого на Земле. Это биополимеры α – аминокислот с очень высокой молекулярной массой (от 5000 до нескольких миллионов).



При гидролизе белки распадаются на более простые соединения, в конечном счете на α – аминокислоты. Такой процесс протекает ступенчато:

белки \rightarrow пептоны \rightarrow полипептиды \rightarrow дипептиды \rightarrow α – аминокислоты.

Литература: [2 – гл. XV, § 176]; [8 – гл. VI, § 13].

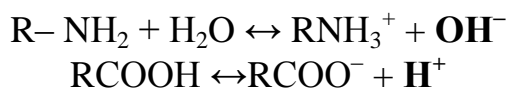
22.3.4. Отношение белков к кислотам и щелочам

К 2-3 мл раствора белка добавьте по каплям при встряхивании концентрированную уксусную кислоту, при этом наблюдается выпадение белка в осадок (кроме желатина) в виде мути и хлопьев. При дальнейшем добавлении кислоты осадок белка снова растворяется.

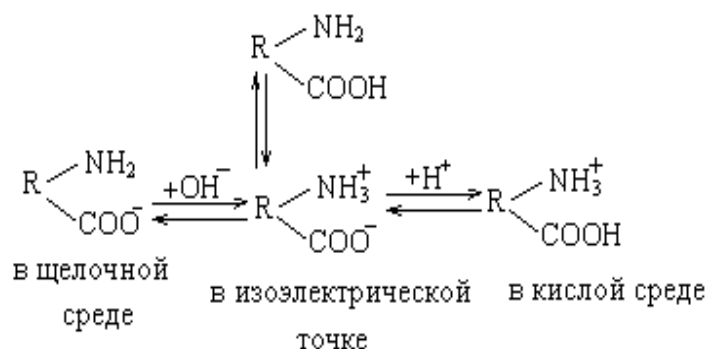
Полученный кислый раствор разделите на две части. Одну часть нагрейте до кипения и добавьте к ней 1-2 капли раствора сульфата аммония. Белок свертывается.

К другой части кислого раствора белка осторожно добавьте по каплям при постоянном встряхивании разбавленный раствор щелочи. При постепенной нейтрализации кислоты образуется осадок белка, снова растворяющийся в избытке щелочи.

Происходящие процессы можно объяснить следующим образом. Белки являются *амфотерными электролитами*, их основные свойства обусловлены наличием аминогруппы, а кислотные свойства - присутствием карбоксильных групп.



При подкислении раствора белка степень кислотной диссоциации белка снижается, а степень основной диссоциации повышается, при этом частицы белка заряжаются положительно. Наоборот, при избытке щелочи усиливается диссоциация кислотной группы, а основной снижается. При некотором значении рН раствора эти два процесса уравниваются, и частицы белка не несут на себе заряд. Это так называемая **изоэлектрическая точка**, при которой коллоидные частицы белка наименее устойчивы и легко коагулируют, т.е. свертываются.



Буферные свойства раствора белка, связанные с его амфотерностью, особенно наглядно обнаруживаются в следующих опытах:

а) к 3 мл дистиллированной воды добавьте 1 каплю соляной кислоты. При добавлении к этому раствору несколько капель индикатора конго наблюдается появление ярко-синего окрашивания. Этот синий раствор медленно прилейте к раствору белка и отметьте изменение окраски. В данном случае белок ведет себя как основание;

б) к 3 мл дистиллированной воды добавьте каплю раствора щелочи. Полученный раствор при добавлении к нему капли раствора фенолфталеина окрашивается в розовый цвет. Прилейте щелочной раствор к раствору белка, отметьте изменение окраски и в этом случае, где белок ведет себя уже как кислота.

22.3.5. Биуретовая реакции белков

К 1-2 мл раствора белка добавьте равный объем концентрированного раствора щелочи и затем каплю (не больше) раствора сульфата меди. Жидкость окрашивается в ярко-фиолетовый цвет.

Биуретовая реакция обнаруживает в молекуле белка пептидные группы – CO – NH – . Продукты распада белка – полипептиды также дают биуретовую реакцию, причем цвет образующихся медных комплексов определяется числом аминокислот, связанных пептидной связью. Дипептиды дают синюю окраску, трипептиды – фиолетовую, а тетрапептиды и более сложные пептиды – красную.

22.3.6. Ксантопротеиновая реакции белков

К 1 мл раствора белка добавьте 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. Появляется белый осадок, или раствор мутнеет. Затем нагрейте смесь на горелке до кипения и кипятят ее 1-2 минуты. При этом раствор и осадок окрашиваются в ярко-желтый цвет.

Охладив смесь, осторожно по каплям добавьте к кислой жидкости избыток (1-2 мл) раствора щелочи. Выпадает осадок, образующий с избытком щелочи ярко-оранжевый раствор.

Ксантопротеиновая реакция обнаруживает наличие в белке ароматических ядер. Желтое окрашивание появляется в результате нитрования этих ядер

азотной кислотой и образования полинитросоединений. Переход в щелочной среде желтой окраски в оранжевую обусловлен образованием более интенсивно окрашенных анионов.

23.4. Выполните упражнения

23.4.1. Формула природного полимера крахмала имеет вид ...

- а) $[-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_5-]_n$, б) $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n$,
в) $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, г) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

23.4.2. Устойчивость спиральной цепи вторичной структуры белков обусловлена наличием большого числа ...

- а) мостиковых дисульфидных связей, б) водородных связей,
в) дисперсионных связей, г) ковалентных полярных связей.

23.4.3. Молекула природного белка построена из остатков...

- а) ϵ -аминокислот, б) β -аминокислот,
в) оксикарбоновых кислот, г) α -аминокислот.

23.4.4. Природные полимеры крахмал и целлюлоза построены из остатков... а) фруктозы, б) глюкозы, в) сахарозы, г) лактозы.

23.5. Выводы

23.5.1. Отметьте, что происходит с биополимерами при нагревании их в воде, особенно в присутствии кислот и щелочей.

23.5.2. Укажите, какие реакции или реактивы показывают наличие в молекулах биополимеров определенных функциональных групп.

Библиографический список

1. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. для техн. направ. и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2000. – 558 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия; учебник / под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабков. – 16-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт; Высшее образование, 2010. – 886 с.
3. Основные понятия и законы химии. Классы неорганических соединений: метод. указания к внеучебной самостоятельной работе по химии для студ. 1-го курса всех спец. / О.В. Артамонова, Л.Г. Барсукова. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2008. – 31 с.
4. Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник : в 2 ч. / А.Я. Корольченко. – М.: Асс. Пожнаука, 2004 – Ч. 1. - 713 с.
5. Закономерности химических процессов. Электрохимические процессы: метод. указания к самост. внеучебной работе по химии для студ. 1-го курса всех спец. / Г.Г. Кривнева, Л.Г. Барсукова, Г.Ю. Вострикова. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2008. – 39 с.

6. Растворы. Дисперсные системы: метод. указания к внеучебной самостоятельной работе по химии для студ. 1-го курса всех спец. / О.Р. Сергуткина, Л.Г. Барсукова, О.Б. Кукина. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2008. – 32 с.
7. Окислительно-восстановительные реакции: метод. указания к выполнению самостоятельной работы по дисциплине «Химия» для студ. спец. 330400 / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.:– Воронеж, 2010. – 22 с.
8. Артеменко, А.И. Органическая химия: учеб. для строит. спец. вузов / А.И. Артеменко.- 5-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2002. – 559 с.
9. Номенклатура органических соединений: метод. указания для студ. спец. 270104, 280101 / О.Б. Рудаков, Л.Г. Барсукова, С.С. Глазков, А.В. Калач. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2009. – 40 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль К
NH ₃ (г)	-46	193
O ₂ (г)	0	205
N ₂ (г)	0	192
Cl ₂ (г)	0	229
H ₂ (г)	0	131
S(тв)	0	32
H ₂ O(г)	-242	189
H ₂ O(ж)	-286	70
HCl(г)	-92	187
H ₂ S(г)	-20	206
CO ₂ (г)	-393	214
CO(г)	-111	198
C ₂ H ₄ (г)	52	219
CH ₄ (г)	-75	189
CS ₂ (г)	115	238
CO(NH ₂) ₂ (ж)	-333	104
SO ₂ (г)	-297	248
MgCO ₃ (тв)	-1096	66
MgO(тв)	-601	27
CaO(тв)	-636	40
CaCO ₃ (тв)	-1207	93
Ca(OH) ₂ (кр)	-937	83
CaCl ₂ (кр)	-786	113
CaSO ₄ (кр)	-1433	107
CaSO ₄ ·2H ₂ O	-2021	192
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	-1575	130

CaCO ₃ ·MgCO ₃	-2326	116
Mg(OH) ₂ (кр)	-925	63
MgCl ₂ (кр)	-642	90
MgSO ₃ (кр)	-	93
FeO(кр)	-264	59
FeCO ₃ (кр)	-	59
SiO ₂ (кр)	-910	42
CaSiO ₃ (кр)	-1584	62
Al(кр)	0	28

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Равновесие в растворах электролитов

Таблица П 2.1

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 ₂ S	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	–
H ₂ SO ₃	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	–
H ₂ CO ₃	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	–
H ₂ SiO ₃	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	–
H ₃ PO ₄	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	–	–
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	–	$2,5 \cdot 10^{-3}$	–

Таблица 2.2

Таблица растворимости солей, кислот и оснований в воде

Анион	Катион											
	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 ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	—	—	H	H	H	H	H	—	—
SO ₃ ²⁻	P	P	P	M	M	—	M	H	M	—	—	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	M	H	H	H	—	H	—	—	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	—	—	—	P	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	H	P	P	H	H	H	H	—	H	H	H	H
PO ₄ ³⁻	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H

P — растворимое вещество, M — малорастворимое, H — нерастворимое, «—» — разлагается водой

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

Электродная реакция	E ⁰ , В	Электродная реакция	E ⁰ , В
Li ⁺ + e → Li ⁰	- 3,05	Sn ⁺² + 2e → Sn ⁰	- 0,14
K ⁺ + e → K ⁰	- 2,93	Pb ²⁺ + 2e → Pb ⁰	- 0,13
Ca ²⁺ + 2e → Ca ⁰	- 2,87	2H⁺ + 2e → H₂⁰	0
Na ⁺ + e → Na ⁰	- 2,71	Bi ³⁺ + 3e → Bi ⁰	+ 0,22
Mg ²⁺ + 2e → Mg ⁰	-2,36	Cu ²⁺ + 2e → Cu ⁰	+ 0,34
Al ³⁺ + 3e → Al ⁰	- 1,66	Ag ⁺ + e → Ag ⁰	+ 0,80
Mn ²⁺ + e → Mn ⁰	-1,18	S ⁰ + 2e → S ²⁻	- 0,45
Zn ²⁺ + 2e → Zn ⁰	- 0,76	J ₂ + 2e → 2 J ⁻	+ 0,54
Cr ³⁺ + 3e → Cr ⁰	- 0,74	Br ₂ ⁰ + 2e → 2 Br ⁻	+ 1,06
Fe ⁺² + 2e → Fe ⁰	- 0,44	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e → 2 SO ₄ ²⁻	+ 2,01
Cd ⁺² + 2e → Cd ⁰	- 0,40	F ₂ ⁰ + 2e → 2 F ⁻	+ 2,87
Co ²⁺ + 2e → Co ⁰	- 0,28	Cl ₂ ⁰ + 2e → 2 Cl ⁻	+ 1,36
Ni ²⁺ + 2e → Ni ⁰	- 0,25	O ₂ ⁰ + H ₂ O + 4e → 4 OH ⁻	+ 1,23

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории.....	4
Работа 1. Основные классы неорганических соединений.....	5
Работа 2. Составление материального баланса процесса горения.....	13
Работа 3. Расчет тепловых эффектов химических реакций.....	24
Работа 4. Скорость химических реакций. Химическое равновесие.....	29
Работа 5. Общие свойства растворов.....	38
Работа 6. Равновесие в растворах электролитов.....	42
Работа 7. Гетерогенные дисперсные системы.....	48
Работа 8. Окислительно-восстановительные системы.....	54
Работа 9. Химическая активность металлов.....	58
Работа 10. Коррозия и защита металлов.....	63
Работа 11. Электролиз водных растворов электролитов.....	67
Работа 12. Теория строения органических соединений. Номенклатура органических соединений.....	70
Работа 13. Насыщенные углеводороды алифатического ряда.....	73
Работа 14. Ненасыщенные углеводороды алифатического ряда.....	77
Работа 15. Ароматические углеводороды.....	80
Работа 16. Определение теплоты сгорания парафина.....	83
Работа 17. Спирты и фенолы.....	87

Работа 18. Карбонилсодержащие соединения: альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты.....	91
Работа 19. Определение склонности масел и жиров к самовозгоранию.....	97
Работа 20. Поверхностно-активные вещества.....	101
Работа 21. Методы получения и свойства полимеров.....	106
Работа 22. Биополимеры.....	113
Библиографический список	119
Приложение 1. Термодинамические характеристики некоторых веществ.	120
Приложение 2. Равновесие в растворах электролитов.....	121
Приложение 3. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К.....	122

Учебное издание

**Рудаков Олег Борисович,
Хорохордина Елена Алексеевна,
Барсукова Лариса Георгиевна**

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

*для студентов 1-го курса, обучающихся по специальности 280104.65
«Пожарная безопасность», и бакалавров, обучающихся по направлению
130500. 62 «Нефтегазовое дело»*

Редактор Акритова Е.В.
Компьютерная верстка Московченко В.В.

Подписано в печать 19.05.2011. Формат 60×84 ¹/₁₆. Уч.-изд. л. 7,8.
Усл.-печ. л. 7,9. Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ № _____.

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства учебной литературы
и учебно-методических пособий Воронежского государственного
архитектурно-строительного университета
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84