

Министерство образования Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

Под общей редакцией О.Р. Сергуткиной

4-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано научно-методическим советом
Воронежского государственного архитектурно-строительного университета
в качестве учебного пособия для подготовки бакалавров всех направлений*

Воронеж 2011

УДК 54.00
ББК 24.1
Л125

Авторский коллектив:
Сергуткина О.Р., Артамонова О.В., Барсукова Л.Г.,
Кривнева Г.Г., Кукина О.Б., Рудаков О.Б.

Рецензенты:
кафедра аналитической и физической химии
Воронежской государственной технологической академии;
В.Ю. Хохлов, профессор кафедры аналитической химии
Воронежского государственного университета

Л125 **Лабораторный практикум по химии:** учеб. пособие /
О.Р. Сергуткина [и др.]; под общ. ред. О.Р. Сергуткиной; Воро-
неж. гос. арх.-строит. ун-т. 4-е изд. перераб. и доп. – Воронеж,
2011. – 108 с.

Пособие содержит тринадцать лабораторных работ по курсу «Химия». В каждой ра-
боте имеются теоретические сведения, примеры решения типовых задач, рекомендации по
выполнению и оформлению эксперимента, задания для закрепления материала.

Данное издание является четвёртым, дополнено новыми лабораторными работами, су-
щественно переработанными заданиями для самостоятельной работы и типовыми задачами.

Составлено в соответствии с государственным образовательным стандартом для под-
готовки бакалавров всех направлений, изучающих курс «Химия».

Ил. 14. Табл. 30. Библиогр.: 5 назв.

УДК 54.00
ББК 24.1

ISBN 978-5-89040-317-9

© Сергуткина О.Р., Артамонова О.В., Барсукова Л.Г.,
Кривнева Г.Г., Кукина О.Б., Рудаков О.Б., 2011

© Воронежский государственный архитектурно-
строительный университет, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории ...	5
Работа 1. Основные химические понятия и законы	5
Работа 2. Определение молекулярной массы углекислого газа	12
Работа 3. Определение эквивалента вещества	18
Работа 4. Основные классы неорганических соединений	24
Работа 5. Периодическая система элементов и химическая связь	31
Работа 6. Определение тепловых эффектов химических реакций. Оценка возможности самопроизвольного протекания химических процессов	39
Работа 7. Определение направленности химических процессов. Скорость химических реакций и химическое равновесие ...	45
Работа 8. Общие свойства растворов и равновесия в водных растворах электролитов	53
Работа 9. Окислительно-восстановительные реакции и гальванический элемент	64
Работа 10. Электрохимические процессы	72
Работа 11. Гетерогенные дисперсные системы	81
Работа 12. Качественный и количественный химический анализ	87
Работа 13. Свойства органических веществ и высокомолекулярных соединений (полимеров)	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
Библиографический список	108

ВЕДЕНИЕ

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

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

Содержание лабораторного практикума соответствует государственным образовательным стандартам подготовки бакалавров всех направлений, обучающихся в Воронежском государственном архитектурно-строительном университете и изучающих курс «Химия». Пособие содержит основные разделы: «Атомно-молекулярное учение», «Периодическая система элементов Д.И. Менделеева и химическая связь», «Закономерности протекания химических реакций», «Свойства растворов и классов неорганических соединений», «Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы», «Дисперсные системы», «Элементы качественного и количественного химического анализа», «Свойства органических веществ и высокомолекулярных соединений».

Учебное пособие содержит тринадцать работ. Перечень работ, выполняемых студентами (обычно это 8-9 работ в соответствии с рабочей программой), зависит от направления подготовки. Каждая работа рассчитана на выполнение в течение четырёх академических часов.

Все работы снабжены краткими теоретическими сведениями, необходимыми для грамотного выполнения и осмысления рабочего задания. В разделах «Подготовка к работе» приводятся решения типовых задач и перечень теоретических вопросов.

Отчёт осуществляется путём оформления рабочих заданий, выполнения заданий для самостоятельной работы и тестовых контрольных заданий.

Учебное пособие переработано и дополнено новыми лабораторными работами: «Качественный и количественный химический анализ» и «Важнейшие свойства органических веществ и высокомолекулярных соединений», «Электрохимические процессы», иначе представлены общие свойства растворов и рабочее задание к работе «Основные химические понятия и законы». Существенно переработаны типовые задачи и задания для самостоятельной работы с учётом интернет-тестирования.

Работы №№ 1-5 написаны О.В. Артамоновой, №№ 6-9 – О.Р. Сергуткиной, № 10 – Г.Г. Кривневой, № 11 – О.Б. Кукиной, № 12 – О.Б. Рудаковым, № 13 – Л.Г. Барсуковой.

Техника безопасности и правила работы в химической лаборатории

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

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

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

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

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

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

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

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

Работа 1. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ

Цель работы

- Усвоить основные положения атомно-молекулярного учения и основные законы химии.
- Научиться проводить расчеты по химическим уравнениям.

Теоретические сведения

К основным химическим понятиям относятся: *атом, молекула, химический элемент, простое и сложное вещество, атомная и молекулярная масса,*

моль, молярная масса атомов и молекул, молярный объём, эквивалент, молярная масса эквивалента элемента и химического соединения, валентность.

Абсолютная масса атома (m_0 , [г, кг]) – масса атома, выраженная в единицах массы.

Относительная масса атома (A_r) – отношение абсолютной атомной массы к 1/12 массы атома углерода ^{12}C (величина безразмерная).

Относительная молекулярная масса (M_r) – отношение массы молекулы вещества к 1/12 массы атома углерода ^{12}C ; равна сумме относительных атомных масс атомов, составляющих молекулу (величина безразмерная).

Моль – такое количество вещества, которое содержит столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов), сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

1 моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц. Это число называется *постоянной Авогадро (N_A)*:

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Молярная масса (M , г/моль) – масса одного моль вещества, выраженная в граммах и численно равная его относительной атомной или молекулярной массе. M определяется отношением массы вещества (m) к его количеству (ν):

$$M = \frac{m}{\nu}. \quad (1.1)$$

Таким образом, абсолютная масса атома или молекулы может быть рассчитана по формуле

$$m_0 = \frac{M}{N_A}. \quad (1.2)$$

Число частиц в определенном количестве вещества (N) может быть определено из соотношения

$$N = N_A \cdot \nu. \quad (1.3)$$

Валентность – число связей, которые данный атом образует с другими атомами в химическом соединении. Некоторые элементы во всех своих соединениях проявляют постоянную валентность, другие – различную.

Некоторые элементы с постоянной валентностью (V):

$V = I$: H, Li, Na, K, F;

$V = II$: O, Be, Mg, Ca, Ba, Zn;

$V = III$: B, Al.

Для остальных элементов валентность в сложных соединениях определяется в соответствии с *правилом валентности*: произведение валентности элемента A на число его атомов равно произведению валентности элемента B на число его атомов.

Например, для соединения $A_m^x B_n^y$:

$$x \cdot m = y \cdot n, \quad (1.4)$$

где x – валентность элемента А в соединении;
 y – валентность элемента В в соединении;
 m – число атомов элемента А;
 n – число атомов элемента В.

Эквивалент элемента (Э, г/моль) – такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество атомов водорода в его соединениях.

Эквивалент сложного вещества (Э, моль) – реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{Э}}$, г/моль) – масса 1 химического эквивалента вещества.

Молярная масса эквивалента элемента определяется отношением молярной массы его атома к валентности элемента в данном соединении:

$$M_{\text{Э}} = \frac{M}{V}. \quad (1.5)$$

Молярные массы эквивалентов сложных веществ могут быть определены по формулам

$$M_{\text{Э}}(\text{оксида}) = \frac{M(\text{оксида})}{V \cdot n}, \quad (1.6)$$

где n – количество атомов элемента в молекуле;

$$M_{\text{Э}}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{n}, \quad (1.7)$$

где n – число атомов водорода, замещенных на металл;

$$M_{\text{Э}}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{n}, \quad (1.8)$$

где n – число групп – ОН Γ , замещенных на кислотный остаток;

$$M_{\text{Э}}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{V \cdot n}, \quad (1.9)$$

где V – валентность металла, n – число его атомов в молекуле соли.

Массовая доля вещества в смеси (ω) – отношение массы вещества к массе всей смеси:

$$\omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{смеси})}. \quad (1.10)$$

Массовой долей выхода продукта реакции η называется отношение массы фактически полученного продукта ($m_{\text{факт.}}$) к массе вещества, которое должно получиться теоретически ($m_{\text{теор.}}$):

$$\eta = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор.}}} \quad (1.11)$$

Важнейшие законы химии

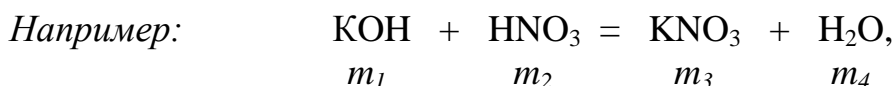
- Закон постоянства состава (Ж. Пруст, 1808 г.);
- закон сохранения массы веществ (М.В. Ломоносов, 1748 г.; А.Л. Лавуазье, 1789 г.);
- закон Авогадро и его следствия (А. Авогадро, 1811 г.);
- закон эквивалентов (И. Рихтер, 1800 г. и др.).

Закон постоянства состава. Каждое чистое вещество имеет постоянный качественный и количественный состав, который не зависит от способа получения вещества. Поэтому каждое вещество имеет свою химическую формулу. По формуле вещества можно рассчитать массовую долю каждого химического элемента, который входит в состав вещества.

Массовая доля элемента X в веществе – отношение относительной атомной массы данного элемента, умноженной на число его атомов в молекуле (n), к относительной молекулярной массе вещества:

$$\omega(X) = \frac{A_r(X) \cdot n}{M_r} \quad (1.12)$$

Закон сохранения массы веществ. Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.



где m_1, m_2 – массы исходных веществ, m_3, m_4 – массы продуктов реакции.

Согласно закону сохранения масс: $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$.

На основе указанного закона составляются химические уравнения и по ним осуществляются расчеты.

Закон Авогадро. В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (p, T) содержится одинаковое число молекул.

Первое следствие закона Авогадро. 1 моль любого газа при нормальных условиях (н.у.): $T = 273 \text{ K}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$ занимает объем, равный 22,4 л.

Объем, занимаемый одним молем газа, называется молярным объемом (V_m):

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Молярный объем связан с объемом газа (V) и его количеством (ν) соотношением:

$$V_m = \frac{V}{\nu} \quad (1.13)$$

Второе следствие закона Авогадро. *Относительная плотность одного газа по другому ($D_2(1)$) равна отношению их молярных масс:*

$$D_2(1) = \frac{M_1}{M_2} \cdot \quad (1.14)$$

Закон эквивалентов. *Массы реагирующих веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов:*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}(1)}}{M_{\text{Э}(2)}} \cdot \quad (1.15)$$

Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

- сущность понятий: атом, молекула, химический элемент, простое и сложное вещество, атомные и молекулярные массы;
- моль, молярная масса атомов и молекул, молярный объем;
- валентность, составление формул сложных веществ по валентности;
- закон сохранения массы веществ, закон постоянства состава, закон Авогадро и его следствия;
- абсолютная и относительная плотность газов;
- эквивалент, молярная масса эквивалента элемента и химического соединения, закон эквивалентов.

Типовая задача

Строительную известь (CaO) получают разложением известняка, в котором массовая доля CaCO₃ составляет 90 %.

Рассчитайте:

- 1) какое количество CaO получится при разложении 200 кг известняка;
- 2) выход продукта реакции, если в результате данного процесса фактически выделилось 95 кг извести;
- 3) какой объем углекислого газа, измеренного при нормальных условиях, выделится при этом;
- 4) абсолютную массу молекулы CO₂ (в граммах);
- 5) относительную плотность углекислого газа по воздуху;
- 6) молярные массы эквивалента CaO и углерода в оксиде CO₂, а также массовую долю кислорода в каждом из этих соединений.

Решение. Запишем основное уравнение реакции



и вычислим массу CaCO_3 , содержащуюся в 200 кг известняка, по формуле (1.12):

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{известняка})} 100\%, \Rightarrow m(\text{CaCO}_3) = \frac{\omega(\text{CaCO}_3) \cdot m(\text{известняка})}{100\%};$$

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{90\% \cdot 200 \text{ кг}}{100\%} = 180 \text{ кг}.$$

Определим количество моль (ν), молярные массы (M), а также массы (m) веществ, участвующих в реакции, и запишем их под формулами, а вещества, указанные в условии задачи, и величины, которые нужно определить, – над формулами соответствующих соединений в уравнении реакции:

	18000 г		$m(\text{CaO})$	+	$V(\text{CO}_2)$
	CaCO_3	=	CaO	+	2 CO_2
ν , МОЛЬ	1		1		2
M , г/МОЛЬ; (V_m , л/МОЛЬ)	100		56		44 (22,4 л);
m , г; (V , л)	100		56		88 (44,8 л).

1. Согласно уравнению реакции, из 1 моль (100 г) карбоната кальция образуется 1 моль (56 г) оксида кальция. Составим и решим пропорцию:

$$\begin{aligned} \text{из } 100 \text{ г } \text{CaCO}_3 & - 56 \text{ г CaO} \\ \text{из } 180000 \text{ г } \text{CaCO}_3 & - m(\text{CaO})_{\text{теор.}}; \end{aligned}$$

$$m_{\text{теор.}}(\text{CaO}) = \frac{180000 \cdot 56}{100} = 100800 \text{ г} = 100,8 \text{ кг}.$$

2. Массовую долю выхода продукта реакции η рассчитаем по формуле (1.11):

$$\eta = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор.}}} = \frac{95 \text{ кг}}{100,8 \text{ кг}} = 0,94.$$

3. Теоретический объем углекислого газа (н.у.), выделившегося при разложении 180 кг карбоната кальция, определим из пропорции:

$$\begin{aligned} \text{из } 100 \text{ г } \text{CaCO}_3 & - 44,8 \text{ л CO}_2; \\ \text{из } 180000 \text{ г } \text{CaCO}_3 & - V_{\text{теор.}}(\text{CO}_2); \end{aligned}$$

$$V_{\text{теор.}}(\text{CO}_2) = \frac{180000 \text{ г} \cdot 44,8 \text{ л}}{100 \text{ г}} = 80640 \text{ л} = 80,64 \text{ м}^3.$$

4. Абсолютную массу молекулы углекислого газа рассчитаем по формуле (1.2):

$$m_0 = \frac{M(\text{CO}_2)}{N_A} = \frac{44 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 7,3 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

5. В соответствии с (1.14) относительная плотность углекислого газа по кислороду составляет

$$D_{\text{O}_2}(\text{CO}_2) = \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{44}{32} = 1,37.$$

6. Молярные массы эквивалента найдем, воспользовавшись (1.5) и (1.6):

$$M_{\text{э}}(\text{C}) = \frac{M(\text{C})}{\nu} = \frac{12}{4} = 3 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$$M_{\text{э}}(\text{CaO}) = \frac{M(\text{CaO})}{\nu \cdot n} = \frac{56}{1 \cdot 2} = 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

7. Массовая доля кислорода в CaO и CO₂ может быть определена из соотношения (1.12):

$$\omega(\text{O}) = \frac{A_r(\text{O}) \cdot n}{M_r(\text{CaO})} = \frac{16 \cdot 1}{56} = 0,29;$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{A_r(\text{O}) \cdot n}{M_r(\text{CO}_2)} = \frac{16 \cdot 2}{44} = 0,73.$$

Рабочее задание

Начертите в рабочей тетради табл. 1.1 и получите у преподавателя вариант рабочего задания.

Таблица 1.1

Варианты рабочего задания

<i>Исходные данные:</i>			
Химическая реакция: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$			
Масса образца цинка 650 г, массовая доля Zn в образце 95 %. Кислота взята в избытке. Фактически получено 1550 г сульфата цинка.			
Вариант	Рассчитываемые значения		
	величина	формула для расчёта	результат
1	Теоретически получаемая масса сульфата цинка		
2	Массовая доля выхода сульфата цинка		
3	Теоретический объём выделившегося водорода (н.у.)		
4	Абсолютная масса молекулы водорода		
5	Относительная плотность водорода по воздуху ($M_{\text{средняя воздуха}} = 29 \text{ г/моль}$)		
6	Молярные массы эквивалентов водорода и сульфата цинка		

Руководствуясь решением типовой задачи, внесите в соответствующую графу таблицы формулу для расчёта величины по вашему варианту.

За пределами таблицы выполните расчёт и внесите полученное значение (результат) в соответствующую графу таблицы. Затем внесите результаты расчёта по всем остальным вариантам.

Вывод

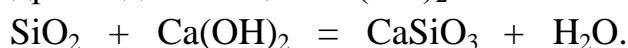
Проанализировав выполнение рабочего задания, запишите, какие из основных понятий и законов химии и для расчёта каких величин были использованы вами?

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочего задания;
- выполнение задания для самостоятельной работы.

Задание для самостоятельной работы

1. 2 кг песка, в котором массовая доля оксида кремния SiO_2 составляет 90 %, сплавили с избытком гидроксида кальция Ca(OH)_2 :



Рассчитайте:

- 1) количество молей и число молекул SiO_2 , вступивших в реакцию;
- 2) массу фактически образовавшегося силиката кальция, если массовая доля выхода составляет 70 %;
- 3) абсолютную массу молекулы воды.

2. При действии соляной кислоты на карбонат кальция CaCO_3 выделилось 6,72 л углекислого газа (н.у.):



Рассчитайте:

- 1) массу карбоната кальция, вступившего в реакцию;
- 2) массовую долю углерода в CaCO_3 ;
- 3) молярные массы эквивалента HCl , CaCl_2 , H_2O ;
- 4) относительную плотность углекислого газа по воздуху, приняв среднюю молекулярную массу воздуха равной 29.

Литература: [1 – §§1, 3]; [2 – гл. 1, §§ 1-6; гл. 2, §§ 7-13]; [5].

Работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

Цель работы

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

Теоретические сведения

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

Основные понятия химии, необходимые для выполнения данной работы: относительная молекулярная масса (M_r), молярная масса (M , г/моль), количество вещества (ν , моль), молярный объем ($V_m = 22,4$ л/моль), число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ приведены в работе 1.

В этой же работе рассмотрены основные законы химии, в том числе закон Авогадро и следствия этого закона, позволяющие проводить химические расчеты.

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

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

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль.}$$

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

$$M = \frac{m}{V^0} \cdot V_m, \quad (2.1)$$

где M – молярная масса газа, г/моль;

m – масса газа, г;

V^0 – объем газа (н.у.), л;

V_m – молярный объем.

Выражение $m:V^0$ представляет собой массу единицы объема газа (н.у.), т.е. его абсолютную плотность ρ (г/л; кг/м³).

Молярная масса газа (из 2.1.) равна

$$M = \rho \cdot V_m = \rho \cdot 22,4. \quad (2.2)$$

Если объем газа измерен при температуре и давлении, отличных от нормальных (p , T), то для вычисления абсолютной плотности ρ объем газа необходимо привести к нормальным условиям (p^0 , T^0), используя формулу, объединяющую законы Бойля–Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p^0 \cdot V^0}{T^0}, \text{ тогда } V^0 = \frac{p \cdot V \cdot T^0}{T \cdot p^0}. \quad (2.3)$$

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

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

$$D_2(l) = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}; \quad (2.4)$$

$$M_1 = D_2(l) \cdot M_2. \quad (2.5)$$

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

$$M = 29 \text{ г/моль} \cdot D_{\text{воздуха}}(l). \quad (2.6)$$

3. *Определение молекулярной массы с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона:*

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad \text{или} \quad p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \quad (2.7)$$

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

Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

- сущность понятий: относительная атомная и молекулярная масса, моль, молярная масса атомов, молекул;
- абсолютная и относительная плотность газа, молярный объём, число Авогадро;
- основные стехиометрические законы: сохранение массы вещества, постоянства состава, объёмных отношений, объединённый закон Гей-Люссака и Бойля – Мариотта, закон Авогадро и его следствия.

Типовая задача

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

Решение.

1. Запишем уравнение реакции разложения карбоната кальция



По уравнению Менделеева-Клапейрона определим количество моль оксида углерода (CO₂):

$$\nu = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}, \quad (R=8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}); \quad \nu = \frac{104000 \cdot 25 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot (273+15)} = 10,86 \text{ (моль)}.$$

Согласно уравнению реакции из одного моль CaCO₃ (M = 100г/моль) образуется один моль CO₂ (M = 44 г/моль), поэтому, для получения 10,86 моль CO₂, потребуется 10,86 моль CaCO₃. Этому количеству CaCO₃ (моль) отвечает масса

$$m(\text{CaCO}_3) = \nu \cdot M(\text{CaCO}_3) = 10,86 \cdot 100 = 1086 \text{ г} = 1,086 \text{ кг}.$$

2. Абсолютная плотность равна отношению молярной массы газа к молярному объему:

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{44 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,96 \text{ г/л}.$$

3. Относительная плотность одного газа по другому (D₂(1)) равна отношению их молярных масс

$$D_{\text{H}_2}(\text{CO}_2) = \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{44}{2} = 22.$$

Рабочее задание

Задание 1. Определение молекулярной массы углекислого газа

Метод основан на определении массы измеренного объема газа в условиях опыта (p, T). В основе получения CO₂ лежит реакция



Диоксид углерода получают на установке, схема которой изображена на рис. 2.1. В склянке 3, заполненной водой, CO₂ освобождается от хлороводорода, а в склянке 4 с концентрированной серной кислотой – от влаги.

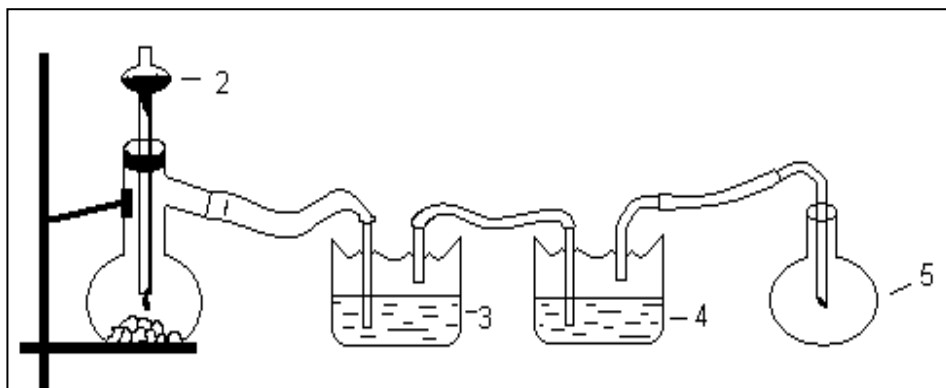


Рис. 2.1. Схема установки для получения CO₂:

1 – реакционная колба; 2 – делительная воронка с раствором HCl;
3, 4 – промывные склянки; 5 – колба-приемник CO₂

Последовательность выполнения работы следующая:

1. Сухую колбу ёмкостью ~0,250 л закройте пробкой, нижний уровень пробки отметьте карандашом для надписей по стеклу.

2. Взвесьте на технических весах (точность 0,01 г) колбу с воздухом, закрытую пробкой – m_1 (г).

3. Поместите в реакционную колбу несколько кусочков мраморной крошки и из воронки прилейте раствор HCl. Образующийся в результате реакции CO_2 в течение 3-4 минут наполняет колбу-приемник, вытесняя из нее воздух.

4. Наполненную диоксидом углерода колбу закройте пробкой так, чтобы она вошла до метки, и взвесьте на тех же весах, на которых взвешивали колбу с воздухом – m_2 (г).

5. Измерьте объем колбы (V) в условиях опыта (p , T). Для этого заполните колбу водой до метки и вылейте воду в мерный цилиндр.

6. Отметьте показания барометра (p) и термометра (t) во время опыта.

7. Внесите результаты опыта в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты опыта по определению молекулярной массы CO_2

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

8. Приведите объём газа (V) к нормальным условиям, используя формулу, объединяющую законы Гей-Люссака и Бойля-Мариотта: $V^0 = \frac{p \cdot V \cdot T^0}{T \cdot p^0}$.

9. Через абсолютную плотность воздуха ρ ($\rho = \frac{M}{V_m}$) вычислите массу воздуха в объёме колбы (m_3), считая среднюю молярную массу воздуха равной 29 г/моль:

$$m_3 = \rho \cdot V^0 = \frac{29}{22,4} \cdot V^0.$$

10. Рассчитайте массу пустой колбы (m_4) и массу CO_2 в объеме колбы (m_5):

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

11. Вычислите относительную молекулярную массу диоксида углерода и его молярную массу тремя способами.

Первый – через относительную плотность CO_2 по воздуху:

$$D_{\text{возд.}}(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{m_{\text{возд.}}} = \frac{m_5}{m_3},$$
$$M(CO_2) = D_{\text{возд.}}(CO_2) \cdot M_{\text{возд.}}$$

Второй - через молярный объем и абсолютную плотность CO_2 :

$$\rho(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{V^0} = \frac{m_5}{V^0} \text{ (г/л)},$$
$$M(CO_2) = \rho \cdot 22,4 \text{ (г/моль)}.$$

Третий - по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T \quad \text{и} \quad M = \frac{m_5}{\nu} \text{ (г/моль)}.$$

Численное значение универсальной газовой постоянной R зависит от единиц объема и давления газа. Если давление измерено в паскалях, объем в метрах кубических, то $R = 8,31$ Дж/(моль · К):

$$R = \frac{p^0 \cdot V^0}{T^0} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \frac{Н}{м^2} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{м^3}{моль}}{273К} = 8,31 \frac{Дж}{моль \cdot К}.$$

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

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

Вывод

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

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочего задания;
- выполнение задания для самостоятельной работы.

Задание для самостоятельной работы

1. Какое количество вещества (моль) содержится в $0,1 \text{ м}^3$ водорода (н.у.) и в $0,1 \text{ кг}$ этого газа?

2. Вычислите относительную плотность по воздуху газовой смеси, в которой объёмные доли метана CH_4 и этана C_2H_6 равны 52 и 48% соответственно. Тяжелее или легче воздуха эта смесь?

3. При температуре $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $1,01 \cdot 10^5\text{ Па}$ масса пара равна $0,24 \cdot 10^{-3}\text{ кг}$ и занимает объем $87 \cdot 10^{-6}\text{ м}^3$. Вычислите молекулярную массу вещества.

4. Определите давление $0,1\text{ кг}$ пропана в сосуде объемом 10^{-2} м^3 при температуре минус $2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. Образец алюминия массой 3 г , содержащий 10% примесей, взаимодействует с избытком соляной кислоты.

Рассчитайте:

1) количество (моль) образовавшегося хлорида алюминия и его массу; массовую долю алюминия в хлориде алюминия;

2) объем выделившегося водорода при нормальных условиях и в условиях, отличных от нормальных: $T = 298\text{ К}$ и $p = 98600\text{ Па}$.

Литература: [1 – § 3]; [2 – гл. 2, §§ 7-13]; [5].

Работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА ВЕЩЕСТВА

Цель работы

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

Теоретические сведения

Эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ могут быть определены экспериментально и могут быть вычислены исходя из состава соединения [см. работу 1, формулы (1.5-1.9)].

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

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

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

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

$$V_{\text{э}}^0(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2\text{ (л/моль)}; \quad V_{\text{э}}^0(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \cdot 22,4 = 5,6\text{ (л/моль)}.$$

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

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}}(1)}{M_{\text{э}}(2)}; \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\text{э}}^0(1)}{V_{\text{э}}^0(2)}; \quad \frac{m_1}{M_{\text{э}}(2)} = \frac{V_2^0}{V_{\text{э}}^0(2)}, \quad (3.1)$$

где m_1 и m_2 – массы веществ;

V_1^0 и V_2^0 – объемы газообразных веществ (н.у.);

$M_{\text{э}}(1)$ и $M_{\text{э}}(2)$ – молярные массы эквивалентов веществ;

$V_{\text{э}}^0(1)$ и $V_{\text{э}}^0(2)$ – молярные объемы эквивалентов газообразных веществ.

Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

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

Типовые задачи

Задача 3.1. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если известно, что при соединении 7,2 г металла с хлором было получено 28,2 г соли. Молярная масса эквивалента хлора равна 35,5 г/моль. Какова атомная масса металла? Валентность металла равна двум.

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

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

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

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

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

Задача 3.2. Вычислить молярную массу эквивалента гидроксида магния в реакциях обмена:



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

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

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

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

Задача 3.3. Вычислить молярный объем эквивалента CO_2 в реакции



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

$$V^0_{\text{э}}(CO_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Рабочее задание

Определение эквивалента карбоната кальция

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



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

эквивалент CO_2 равен $1/2$ моль,

молярная масса эквивалента $M_{\text{э}}(CO_2) = \frac{1}{2} \cdot 44 = 22 \text{ (г/моль)}$,

эквивалентный объем $V^0_{\text{э}}(CO_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ (л/моль)}$

Для определения эквивалента вещества соберите установку, схема которой приведена на рис. 3.1.

В одно колено реакционного сосуда 1 поместите взвешенный на аналитических весах кусочек мрамора с массой (m), а во второе колено – до половины его объема раствор HCl . Соедините реакционный сосуд с бюреткой, как это показано на рис. 3.1, и проверьте прибор на герметичность. Для этого опустите уравнительный сосуд 3 на 5-10 см. Если прибор герметичен, то уровень жидкости в бюретке в течение двух-трех минут не изменится.

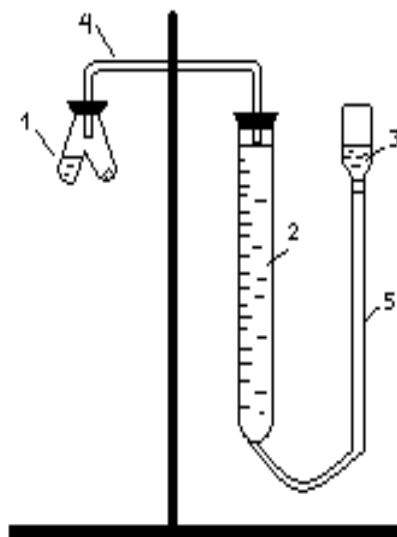


Рис. 3.1. Схема установки для определения эквивалента вещества:
 1 – реакционный сосуд; 2 – бюретка; 3 – уравнильный сосуд;
 4, 5 – соединительные трубки

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

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

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

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

Отметьте показания барометра (p) и термометра (t). Значения давления насыщенного водяного пара (h) при температуре опыта возьмите из табл. 3.1.

Таблица 3.1

Значения давления насыщенного водяного пара при разных температурах

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

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

Результаты опыта внесите в табл. 3.2, начерченную в рабочей тетради.

Таблица 3.2

Данные для расчета молярной массы эквивалента

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

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

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

$$\nu = \frac{(p-h) \cdot V}{R \cdot T} \quad (3.2)$$

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

Масса CO_2 равна

$$m(\text{CO}_2) = \nu \cdot M(\text{CO}_2) \quad (3.3)$$

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

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

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

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

По закону эквивалентов вычислите молярную массу эквивалента CaCO_3 :

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

Вычислите относительную ошибку опыта $\Delta M_3(\text{CaCO}_3)$, %:

$$\Delta M_{\text{отн.}}(\text{CaCO}_3) = \left| \frac{M_3(\text{CaCO}_3)_{\text{теор.}} - M_3(\text{CaCO}_3)_{\text{эксп.}}}{M_3(\text{CaCO}_3)_{\text{теор.}}} \right| \cdot 100 \%$$

Выводы

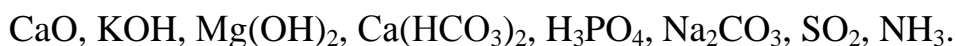
1. Запишите основные законы и положения атомно-молекулярной теории, использованные при расчетах эквивалента вещества.
2. Установите, соответствуют ли результаты эксперимента теоретически рассчитанной величине молярной массы эквивалента карбоната кальция?

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочего задания;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- контрольную работу по разделу «Атомно-молекулярное учение».

Задание для самостоятельной работы

1. Вычислите молярные массы эквивалентов следующих веществ:



Для газообразных веществ (SO_2 и NH_3) найдите молярные объемы эквивалентов.

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

3. Вычислите молярную массу эквивалента H_3PO_4 в реакциях обмена, в результате которых образуются кислые и нормальные соли.

4. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла и его атомную массу, если 1,215 кг его вытесняют из серной кислоты $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ водорода (н.у.). Валентность металла равна двум.

5. Природные воды, содержащие в растворенном состоянии достаточное количество CO_2 , растворяют известняки, превращая карбонат кальция в гидрокарбонат:



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

Рассчитайте:

- 1) массу образовавшегося $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;
- 2) объем CO_2 , необходимый для растворения CaCO_3 ;
- 3) молярные массы эквивалентов веществ, участвующих в реакции.

Литература: [1 – § 3]; [2 – гл. 2, §§ 7-13]; [5].

Работа 4. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы

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

Теоретические сведения

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

Оксиды – это соединения двух элементов, один из которых кислород.

Общая формула оксидов $\text{Э}_x\text{O}_y$,

где x – число атомов элемента, y – число атомов кислорода.

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

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

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

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

Основания – сложные вещества, молекулы которых состоят из атома металла и одной или нескольких гидроксильных групп $-\text{OH}$.

Общая формула оснований Me(OH)_n ,

где n – число гидроксильных групп, равное степени окисления металла.

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

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

Кислоты – сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка (табл. 4.1). Валентность кислотного остатка определяется числом замещенных атомов водорода в молекуле кислоты на основной остаток.

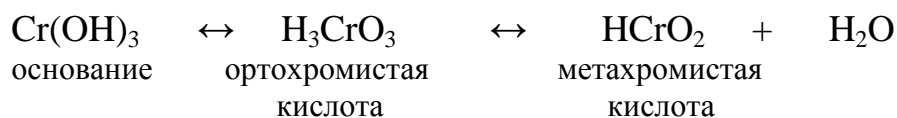
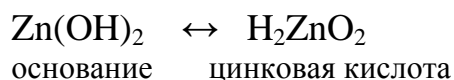
Таблица 4.1

Названия некоторых кислот и их средних остатков

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотные остатки		Номенклатура средних остатков
		кислые	средние	
HCl	Соляная	–	Cl ⁻	Хлорид
HNO ₃	Азотная	–	NO ₃ ⁻	Нитрат
HNO ₂	Азотистая	–	NO ₂ ⁻	Нитрит
H ₂ SO ₄	Серная	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Сульфат
H ₂ SO ₃	Сернистая	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	Сульфит
H ₂ S	Сероводородная	HS ⁻	S ²⁻	Сульфид
H ₂ CO ₃	Угльная	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Карбонат
H ₂ SiO ₃	Кремниевая	HSiO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻	Силикат
H ₃ PO ₄	Ортофосфорная	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Фосфат

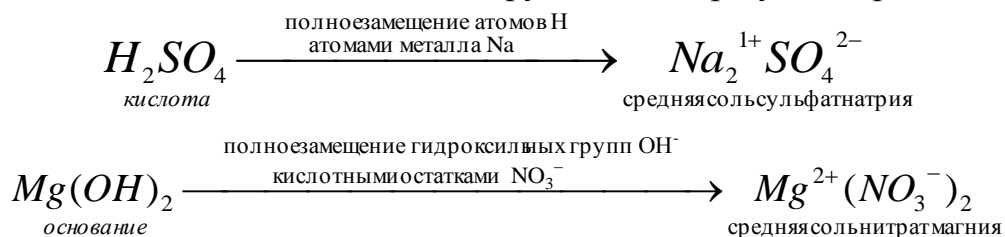
Если в состав молекулы кислоты входит один атом водорода, она называется одноосновной (HCl, HNO₃, HBr), если два и более – многоосновной (H₂SO₄, H₃PO₄ и др.).

Амфотерные гидроксиды – сложные вещества, которые проявляют свойства как кислот, так и оснований. Поэтому формулы амфотерных гидроксидов можно записать как в форме оснований, так и в форме кислот.

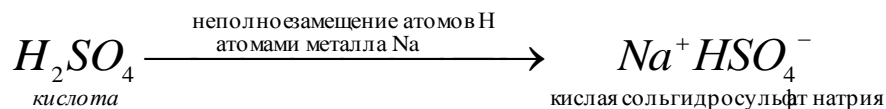


Соли – сложные вещества, которые являются продуктами замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металла или гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками.

При полном замещении атомов Н или групп OH^- образуются средние соли:



При неполном замещении атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла образуются кислые соли:

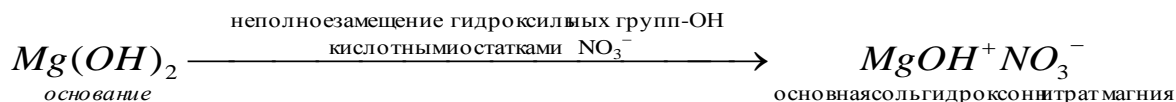


Двухосновная кислота с любым металлом образует одну среднюю и одну кислую соль. Например, кислота H_2SO_3 образует с основанием NaOH соли Na_2SO_3 и NaHSO_3 . Трехосновная кислота с любым металлом дает одну среднюю и две кислые соли. Например, H_3PO_4 образует с NaOH три соли - Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Одноосновные кислоты кислых солей не образуют.

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

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

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



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

Название основной соли имеет приставку *гидроксо-*, указывающую на наличие незамещенных гидроксильных групп.

Например, AlOHCl_2 называется гидроксохлоридом алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлоридом алюминия.

Подготовка к работе

Изучите следующие теоретические вопросы:

- металлы, неметаллы, их положение в периодической системе;
- валентность элементов, элементы с постоянной и переменной валентностью;

- составление формул химических соединений, правило валентности;
- оксиды солеобразующие и несолеобразующие; основные, кислотные, амфотерные, их получение и свойства;
- основания, кислоты, амфотерные гидроксиды, номенклатура, способы получения, свойства;
- соли средние, кислые, основные, способы получения, свойства;
- взаимосвязь различных классов неорганических соединений.

Рабочее задание

Задание 1. Изучение свойств основных оксидов

Установите окраску универсального индикатора в различных средах. В три пробирки налейте по 3-4 мл воды (нейтральная среда) и добавьте по капле универсального индикатора, а затем в одну пробирку добавьте каплю кислоты, а в другую – каплю щелочи. В рабочей тетради начертите табл. 4.2 и запишите в неё наблюдаемую окраску.

Таблица 4.2

Окраска универсального индикатора в различных средах

Реакция среды	<i>Нейтральная</i>	<i>Кислая</i>	<i>Щелочная</i>
Окраска универсального индикатора			

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

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

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

Задание 2. Изучение свойств кислотных оксидов

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

Выделяющийся газ последовательно пропустите через заранее приготовленные пробирки:

- а) с водой, содержащей универсальный индикатор;

- б) с насыщенным раствором гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
 в) с разбавленным раствором серной кислоты.
 Отметьте наблюдаемые явления. Запишите уравнения реакций.
 Охарактеризуйте химические свойства кислотных оксидов.

Задание 3. Получение и изучение свойств гидроксидов

В две пробирки налейте по 0,5-1 мл сульфата магния MgSO_4 и сульфата цинка ZnSO_4 соответственно. Добавьте в каждую из пробирок несколько капель гидроксида натрия. Наблюдайте образование голубого аморфного осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и белого осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Напишите уравнения реакций их получения. Можно ли получить гидроксиды меди и цинка взаимодействием соответствующих оксидов с водой? Почему?

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

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

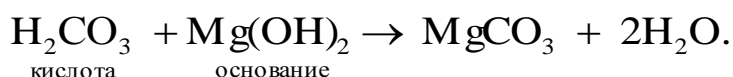
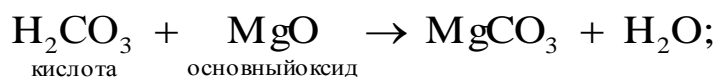
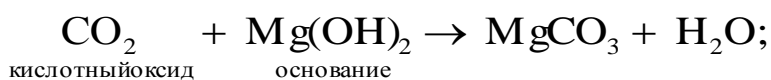
Задание 4. Составление уравнений реакций получения солей

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

Для получения указанных солей могут быть использованы следующие соединения:

кислота – H_2CO_3 , основание – $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
 кислотный оксид – CO_2 , основной оксид – MgO .

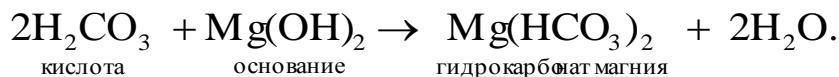
Составим возможные уравнения реакций получения соли MgCO_3 , помня, что могут взаимодействовать только вещества различного характера:



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



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



Получите у преподавателя вариант задания (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Варианты заданий

Номер варианта	Формула соли	Номер варианта	Формула соли
1	а) MgSO_3 , б) $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$	6	а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, б) CuOHNO_3
2	а) CuCO_3 , б) $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$	7	а) CaSiO_3 , б) $\text{Ca}(\text{HSiO}_3)_2$
3	а) Na_3PO_4 , б) NaH_2PO_4	8	а) K_2SO_3 , б) KHSO_3
4	а) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, б) ZnOHNO_3	9	а) Na_2CO_3 , б) NaHCO_3
5	а) K_2SiO_3 , б) KHSiO_3	10	а) K_3PO_4 , б) KH_2PO_4

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

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

Выводы

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

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

(во всех последующих заданиях: если стоит значок «0», то правильный ответ один, если значок «□» – то правильных ответов несколько)

1. Кремниевой кислоте соответствует формула

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

2. Формула высшего оксида элемента, образующего летучее водородное соединение H_2E , имеет вид

- о 1) EO_2 о 2) EO_4 о 3) EO о 4) EO_3

3. Кислотами являются гидроксиды

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

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

4. Амфотерным являются гидроксиды

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

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

5. Какие из соединений:

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

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

6. Получению кислых солей соответствуют уравнения:

- 1) $KOH + H_3PO_4 \rightarrow$
 2) $2 KOH + H_3PO_4 \rightarrow$
 3) $3 KOH + H_3PO_4 \rightarrow$
 4) $6 KOH + P_2O_5 \rightarrow$

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

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

- 1) $NaOH + H_2SO_4 \rightarrow$
 2) $2 KOH + N_2O_5 \rightarrow$
 3) $Al(OH)_3 + 2 HNO_3 \rightarrow$
 4) $Fe(OH)_2 + HCl \rightarrow$

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

Литература: [2: § 2, § 91]; [5].

Работа 5. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Цель работы

- Установить связь между положением элементов в периодической системе, их электронным строением и свойствами.
- Выяснить характер и причины периодического изменения свойств элементов и их соединений.
- Ознакомиться с основными типами химической связи.

Теоретические сведения

Согласно периодическому закону Д.И. Менделеева свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов. Заряд ядра равен порядковому номеру элемента и определяет число электронов в атоме и, следовательно, строение его электронной оболочки.

Двойственная корпускулярно-волновая природа электрона предопределяет вероятностный подход к его описанию. Вероятность нахождения электрона в определенной области пространства описывается *волновой функцией* ψ , которая характеризует амплитуду волны как функцию координат электрона. В наиболее простом случае эта функция зависит от трех пространственных координат и называется *атомной орбиталью* (АО). Для характеристики состояния электрона была предложена комплексная волновая функция. Зная её можно вычислить вероятность обнаружения определенного значения не только координаты, но и любой другой физической величины. Волновая функция входит в математическое *уравнение Шрёдингера*, которое имеет сложный вид. Эволюция состояния системы определяется именно с помощью уравнения Шрёдингера.

$$\nabla^2 \psi + 2m_0/\hbar^2 \cdot (E - U) \cdot \psi = 0 \quad \text{или} \quad \hat{H}\psi = E\psi, \quad (5.1)$$

где ψ - комплексная волновая функция;
 \hat{H} - квантово-механический оператор полной энергии Гамильтона, который учитывает движение электрона в пространстве;
 E - энергия электрона в атоме.

Для того, чтобы определить энергетическое состояние электрона в атоме решают уравнение Шрёдингера, в которое кроме массы электрона, его заряда энергии кинетического движения входит функция Ψ (пси), которая характеризует волновые свойства электрона. Математическое решение этого уравнения, представлено в виде математической функции, зависящей от 4 квантовых чисел, которые и характеризуют положение электрона в околоядерном пространстве.

Главное квантовое число n определяет полный запас энергии электрона и размер АО ($n = 1, 2, 3 \dots, \infty$). Орбитали с одинаковым n составляют в атоме определенный энергетический уровень. Номер уровня совпадает со значением главного квантового числа.

Орбитальное квантовое число l определяет тип и форму АО, в многоэлектронных атомах вносит вклад в энергию электрона ($l = 0, \dots, n-1$). Каждому n соответствует определенное число значений l , то есть энергетический уровень представляет собой совокупность энергетических подуровней, несколько отличающихся по энергии.

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию АО в пространстве и определяет число АО на подуровне ($m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$).

Таким образом, атомная орбиталь характеризует состояние электрона в атоме определенными значениями квантовых чисел n, l, m_l , то есть определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака.

Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный механический момент электрона, связанный с вращением его вокруг собственной оси ($m_s = \pm 1/2$).

Электронное строение атома может быть представлено в виде электронных формул или энергетических ячеек.

Для составления электронной конфигурации атома учитывают: *принцип минимальной энергии, правило Клечковского, принцип (запрет) Паули, правило Гунда.*

Электронное строение определяет положение элемента в периодической системе. Номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа n . Номер группы равен числу валентных электронов (валентными являются внешние электроны для s- и p-элементов, а также электроны s-подуровня внешнего и d-подуровня предвнешнего уровня для d-элементов), причем подгруппа будет главной, если это s- или p-элемент, и побочной, если это d-элемент.

В одной подгруппе расположены элементы-аналоги, они имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов при различных значениях главного квантового числа n и поэтому проявляют сходные химические свойства. Элементы главных и побочных подгрупп отличаются своими химическими свойствами. Их объединяет только номер группы, который указывает на число электронов, которые могут принимать участие в образовании химических связей.

С ростом заряда ядра периодически меняется электронная конфигурация атомов, поэтому периодически меняются различные характеристики атомов, например, размеры атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, валентность, степень окисления и другие, определяющие окислительно-восстановительную способность и кислотно-основную характеристику.

Энергия ионизации $E_{\text{ион}}$ – это минимальная энергия, необходимая для отрыва электронов от 1 моль невозбужденных атомов. Энергия ионизации обычно уменьшается с увеличением расстояния от ядра до внешнего электронного подуровня. Поэтому *в периодах по мере увеличения заряда ядра и уменьшения*

радиуса атома, то есть слева направо, $E_{\text{ион}}$ чаще всего несколько возрастает, а в подгруппах с увеличением радиусов атомов, то есть сверху вниз, убывает.

Сродством атома к электрону $E_{\text{ср}}$ называется энергетический эффект присоединения электронов к 1 моль нейтральных атомов с превращением их в отрицательные ионы. Сродство к электрону зависит от электронной конфигурации. Его не проявляют атомы с конфигурацией s^2 , s^2p^6 или с наполовину заполненным р-подуровнем s^2p^3 (N, P, As). В целом $E_{\text{ср}}$ возрастает в периодах от металлов к неметаллам, то есть слева направо и снизу вверх в подгруппах.

Электроотрицательность ЭО – условная величина, характеризующая способность атомов в химическом соединении притягивать к себе электроны. Эта способность зависит от энергии ионизации $E_{\text{ион}}$ и сродства к электрону $E_{\text{ср}}$. По относительной шкале электроотрицательностей Полинга наиболее электроотрицательным среди элементов, способных образовывать химические соединения, является фтор, а наименее электроотрицательным – франций.

Как правило, в периоде с увеличением порядкового номера элемента ЭО возрастает, а в группе убывает.

Химическая связь – явление взаимодействия атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков связывающих частиц, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы (молекулы, кристалла, комплекса и т.п.).

Химическая связь характеризуется энергетическими и геометрическими параметрами. Важнейшей характеристикой служит энергия химической связи, определяющая её прочность. К геометрическим параметрам относятся длина химической связи, углы между связями в молекулах, кристаллах, комплексах и т.п.

В зависимости от распределения электронной плотности химическая связь может быть ковалентной, ионной и металлической (рис. 5.1).

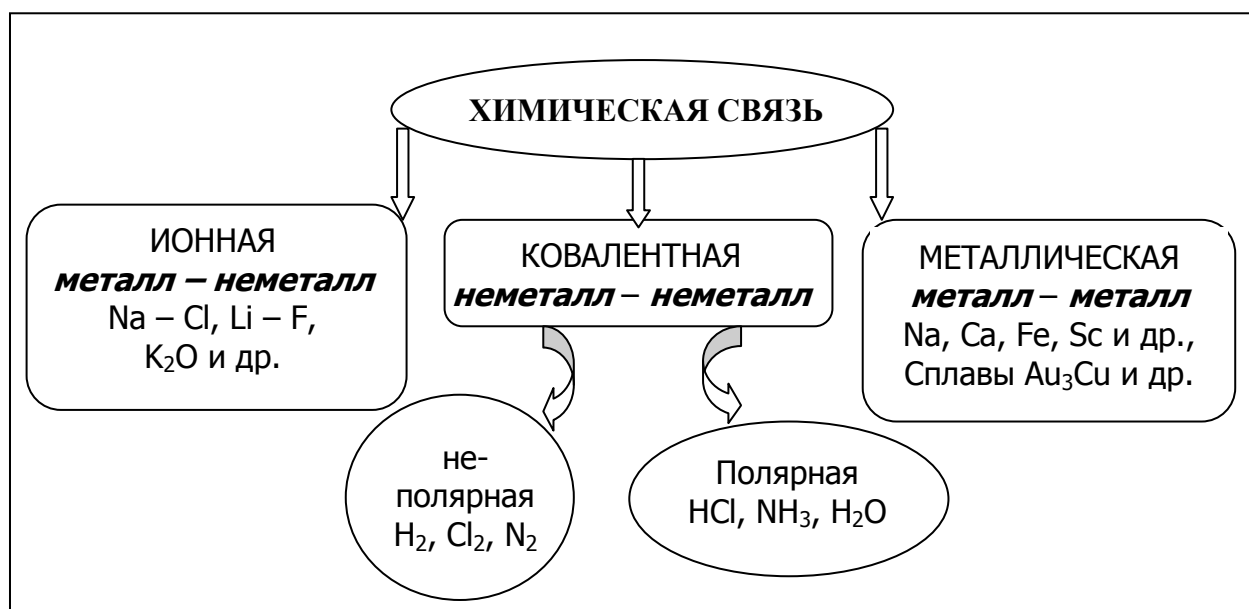


Рис. 5.1. Основные виды химической связи

Ковалентная связь – это химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами.

Согласно методу валентных связей ковалентная связь образуется двумя атомами за счет двух электронов с антипараллельными спинами, то есть она локализована между двумя атомами. Связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания электронных облаков наибольшая.

Ковалентная связь является тем более прочной, чем более полно перекрываются электронные облака. Полярность связи (*полярная и неполярная*) определяется разностью электроотрицательностей атомов. Чем выше электроотрицательность одного из атомов, тем более вероятно смещение общей электронной пары в сторону ядра этого атома.

Ионная связь возникает за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Такая связь возникает в случае большой разности электроотрицательностей атомов, например, между катионами металлов I и II групп главных подгрупп и анионами неметаллов VII группы главной подгруппы.

Металлическая связь возникает между положительно заряженными ионами металлов, упакованными в кристаллическую решетку и делокализованными валентными электронами.

Подготовка к работе

Изучите следующие теоретические вопросы:

- основные положения квантовой механики: двойственная природа микрочастиц, принцип неопределенности, волновая функция ψ , атомная орбиталь;
- квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное, спиновое; их физический смысл и связь между ними;
- электронные конфигурации элементов: принцип минимальной энергии, правило Клечковского, принцип Паули, правило Гунда; электронные формулы, энергетические ячейки;
- периодический закон Д.И. Менделеева, структура периодической системы и ее связь со строением атомов;
- изменение свойств элементов в периодах и подгруппах, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность;
- основные типы химической связи: ковалентная (полярная и неполярная), ионная, металлическая; межмолекулярные взаимодействия;
- квантово-механические представления о ковалентной связи: метод валентных связей (обменный и донорно-акцепторный механизмы), валентность по обменному механизму метода валентных связей;
- характеристики связи: энергия, длина, направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость.

Рабочее задание

Задание 1. Изучение химических свойств элементов третьего периода периодической системы и их оксидов

Взаимодействие элементов с водой

Заполните стакан на 100 мл и четыре пробирки до половины объема водой, добавьте в стакан и первые две пробирки 2-3 капли индикатора фенолфталеина, а в две остальные – по 2-3 капли индикатора метилоранжа.

В стакан опустите небольшой кусочек натрия, предварительно осушенный от керосина фильтровальной бумагой, а в четыре пробирки внесите соответственно немного магниевой стружки, гранулу алюминия, кусочек кремния и на кончике шпателя серы. Отметьте цвет индикатора в каждом случае.

Пробирки с алюминием, кремнием, серой нагрейте до кипения. На основании изменения окраски индикатора сделайте вывод о том, какие из предложенных элементов взаимодействуют с водой. *Дайте сравнительную характеристику их активности. Напишите соответствующие уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.*

Взаимодействие оксидов с водой

Две пробирки и стеклянный цилиндр наполните до половины объема водой. В пробирки добавьте по 2-3 капли индикатора фенолфталеина, а в цилиндр – такое же количество метилоранжа. В одну пробирку внесите оксид магния, а в другую – оксид алюминия. Отметьте цвет индикатора в каждой пробирке. В цилиндр (в вытяжном шкафу), не касаясь воды и стенок, опустите металлический держатель с нагретой до воспламенения серой. После окончания горения серы содержимое цилиндра перемешайте. Изменилась ли окраска раствора?

Напишите уравнения реакций взаимодействия оксидов магния, алюминия и серы с водой. Укажите характер исследуемых оксидов. *На основании полученных экспериментальных данных сделайте вывод об изменении окислительно-восстановительных свойств элементов III периода и кислотно-основных свойствах их оксидов.*

Напишите электронные формулы магния, алюминия и серы и объясните наблюдаемые явления свойств изменением строения и радиуса атомов.

Задание 2. Изучение особенностей изменения химических свойств в ряду простых веществ Si, Ge, Sn, Pb

(опыт выполняется в вытяжном шкафу)

В четыре пробирки последовательно добавьте концентрированную HCl, а затем в каждую кремний, германий, олово и свинец. Аналогично проделайте опыты с разбавленной и концентрированной HNO₃. Изучите действие кислот, не являющихся окислителями (концентрированная HCl) и кислот-окислителей (разбавленная и концентрированная HNO₃) на Si, Ge, Sn, Pb. *Напишите уравнения соответствующих реакций.*

Проведите аналогичные опыты с разбавленным раствором щелочи (NaOH). Для тех случаев, где реакции идут, *напишите уравнения соответствующих реакций.*

Обобщите реакционную способность кремния, германия, олова и свинца. *Сделайте вывод о том, как сказывается изменение характера химической связи при переходе от Si к Pb на их химические и некоторые физические свойства (твердость, плотность и т.д.).*

Задание 3. Сравнение химической активности брома и йода

В пробирку налейте 2-3 мл иодида калия, добавьте около 0,5 мл органического растворителя. Пробирку встряхните. Отметьте цвет органического слоя.

Добавьте к содержимому пробирки примерно 0,5 мл бромной воды (Br₂), встряхните пробирку, дайте отстояться. Изменился ли цвет органического слоя? *Напишите уравнение реакции вытеснения бромом йода из иодида калия. Что в данном случае является окислителем? Соответствует ли это положению йода и брома в периодической системе?*

На основании полученных экспериментальных данных сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах элементов VII группы. *Объясните наблюдаемое изменение свойств, опираясь на электронное строение йода и брома.*

Задание 4. Изучение механизма образования ковалентной связи

(опыт выполняется в вытяжном шкафу)

Перемешайте небольшое количество извести Ca(OH)₂ и хлорида аммония NH₄Cl. Пересыпьте смесь в сухую пробирку и осторожно нагрейте. По запаху установите выделение аммиака. Затем смочите стеклянную палочку концентрированной серной кислотой и поднесите ее к отверстию пробирки. Наблюдайте образование белого налета соли.

Напишите уравнения реакций:

- а) получения аммиака из извести и хлорида аммония;
- б) получения хлорида аммония из аммиака и хлороводорода.

Укажите тип химической связи и механизм ее образования в молекулах NH₃, HCl и NH₄Cl.

Выводы

1. Основываясь на электронном строении атомов, опишите характер изменения свойств элементов и их соединений в периодах и группах периодической системы.

2. Сформулируйте и запишите причину периодического изменения свойств элементов.

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. Квантовое число m_l характеризует...

- о 1) форму электроннои орбитали
- о 2) собственный магнитный момент
- о 3) ориентацию электроннои орбитали
- о 4) энергию электроннои орбитали

2. В состоянии 4p максимально может находиться _____ электронов

- о 1) 6
- о 2) 10
- о 3) 2
- о 4) 14

Ответ поясните на основании возможных для данной орбитали значений всех четырёх квантовых чисел и принципа Паули.

3. На основании правила Клечковского укажите правильную последовательность заполнения АО

- о 1) 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s
- о 2) 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d
- о 3) 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 4f

4. Частицы, обладающие одинаковым строением внешнего энергетического уровня, расположены в ряду ...

- о 1) Ar, Cl⁻, Ca²⁺
- о 2) O²⁻, Mg²⁺, Ar
- о 3) Ne, Al³⁺, S²⁻
- о 4) Ne, Cl⁻, Ca²⁺

Запишите электронные формулы всех указанных частиц и определите тот ряд частиц, которые обладают одинаковым строением.

5. Формула водородного соединения элемента с электронной конфигурацией атома в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ имеет вид ...

- о 1) ЭН
- о 2) ЭН₄
- о 3) ЭН₃
- о 4) ЭН₂

Ответ поясните, определив положение элемента в периодической системе. Напишите его электронную формулу и распределите валентные электроны в квантовых ячейках. С каким числом атомов водорода может взаимодействовать атом данного элемента?

6. Относительная величина электроотрицательности элементов уменьшается в ряду ...

- 1) Br, Cl, F
- 2) Al, Si, P
- 3) S, Se, Te
- 4) As, Ge, Ga

Ответ поясните в соответствии с направлением уменьшения относительной величины электроотрицательности элементов в периодах и главных подгруппах периодической системы.

7. Только полярные молекулы представлены в ряду ...

- о 1) CO₂, SO₃, NH₃
- о 2) NH₃, SO₂, H₂O
- о 3) CCl₄, NO, NO₂
- о 4) BF₃, CO₂, SO₂

Ответ поясните, ответив на вопросы:

- 1) в каком случае образуется ковалентная полярная связь;
- 2) в каком случае при этом молекула будет полярной, а в каком – неполярной.

8. Наибольшей степенью ионности характеризуется химическая связь в соединении...

- о 1) PCl₃
- о 2) SiCl₄
- о 3) NaCl
- о 4) SiO₂

Для объяснения используйте: а) представления о механизме образования ковалентной полярной связи и б) разность значений относительной электроотрицательности элементов, образующих химическую связь.

9. Молекула H_2O имеет _____ пространственную конфигурацию...

- о 1) угловую
- о 2) треугольную
- о 3) пирамидальную
- о 4) линейную

Ответ поясните указав, какой тип гибридизации у атома кислорода и имеются ли и сколько электронных пар, не участвующих в образовании химической связи. Изобразите графически строение молекулы воды.

10. Атомы углерода в молекуле C_2H_2 находятся в состоянии ___ - гибридизации

- о 1) sp
- о 2) sp^3
- о 3) sp^4
- о 4) sp^2

Ответ поясните, написав электронные формулы углерода и водорода и распределив валентные электроны в энергетических ячейках в возбужденном состоянии. Изобразите графически строение молекулы C_2H_2 .

11. Частицей, которая может являться акцептором электронной пары, является ...

- о 1) F^-
- о 2) H^+
- о 3) S^{2-}
- о 4) NH_3

Какую функцию выполняет акцептор при образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму? Какая из указанных частиц может выполнять эту функцию и почему?

Темы рефератов

1. Основные положения квантовой механики:

- а) экспериментальные факты, подтверждающие сложность строения атома;
- б) достоинства и недостатки теории Н. Бора;
- в) двойственность природы микрочастиц;
- г) волновая функция и уравнение Э. Шредингера.

2. Открытие и утверждение периодического закона Д.И. Менделеева:

- а) попытки классификации элементов до Д.И. Менделеева;
- б) открытие периодического закона;
- в) испытания и триумф периодического закона.

3. Квантово-механическая трактовка химической связи:

- а) метод валентных связей;
- б) метод молекулярных орбиталей.

4. Основные типы химической связи и строение твердых тел и жидкостей:

- а) ковалентные (атомные) кристаллы; б) твердые тела с ионной решеткой;
- в) строение металлов; г) молекулярные кристаллы;
- д) водородная связь.

Литература: [1 - §§1.1-1.5, 2.1-2.3, 3.1-3.2]; [2 – гл. 4 §§ 18-25, гл. 5 §§ 28-32, гл. 6 §§ 33 – 41]

Работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ

Цель работы

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

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 :

$$Q = \Delta U + A. \quad (6.1)$$

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

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

$$A = p \cdot \Delta V, \quad (6.2)$$

где p – давление;

ΔV – изменение объёма системы.

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

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V. \quad (6.3)$$

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

$$Q_p = \Delta H. \quad (6.4)$$

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

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

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

$$\Delta_r H = \sum \nu \cdot \Delta_f H_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot \Delta_f H_{\text{исходных веществ}}. \quad (6.5)$$

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

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

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

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

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

Для химической реакции в стандартных условиях

$$\Delta_r S^0 = \sum \nu \cdot S^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot S^0_{\text{исходных веществ}}, \quad (6.6)$$

где S^0 – стандартные энтропии веществ.

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

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

При стандартных условиях для неизолированных систем

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0, \quad (6.7)$$

где $T = 298 \text{ K}$.

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

$$\Delta_r G < 0. \quad (6.8)$$

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

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

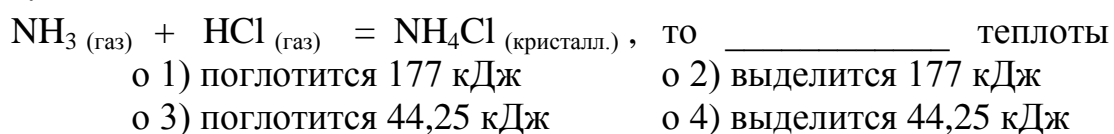
Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

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

Типовая задача

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



Ответ подтвердите расчётом.

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

Решение. Вычислим тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях по формуле (6.5):

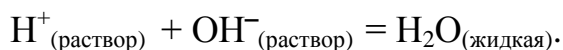
$$\Delta_r H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{продуктов реакции}} - \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{исходных веществ}} ;$$
$$\Delta_r H^0 = [1 \text{ моль } \Delta_f H^0 (\text{NH}_4\text{Cl})] - [1 \text{ моль } \Delta_f H^0 (\text{NH}_3) + 1 \text{ моль } \Delta_f H^0 (\text{HCl})] =$$
$$= [1 \text{ моль}(-315) \text{ кДж/моль}] - [1 \text{ моль}(-46) \text{ кДж/моль} + 1 \text{ моль}(-92) \text{ кДж/моль}] =$$
$$= -315 \text{ кДж} + 46 \text{ кДж} + 92 \text{ кДж} = -177 \text{ кДж}.$$

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

Рабочее задание

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

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



Используя данные табл. 6.1, рассчитайте по формуле (6.5) стандартную энтальпию реакции нейтрализации $\Delta_r H^0$ и сравните полученное значение с экспериментальной теплотой нейтрализации.

По уравнению (6.6) рассчитайте изменение энтропии в ходе реакции нейтрализации при стандартных условиях $\Delta_r S^0$, а затем по уравнению (6.7) вычислите изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0$ в стандартных изобарно-изотермических условиях и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания данной реакции в неизолированных системах.

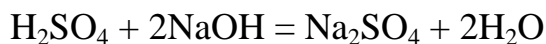
Таблица 6.1

Значения термодинамических функций

Термодинамическая функция	H^+ (раствор)	OH^- (раствор)	H_2O (жидкая)
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	0	-230,0	-286,0
S^0_{298} , Дж/(моль·К)	0	-10,5	70,0

Задание 2. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Для измерения теплового эффекта реакции



используют калориметрическую установку, состоящую из двух сосудов (рис. 6.1). В наружном сосуде находится калориметрический стакан, закрытый крышкой, с термометром и мешалкой. Выделяемая в ходе реакции теплота передается реакционной смеси и самому калориметрическому стакану, в котором она находится, вызывая повышение температуры.

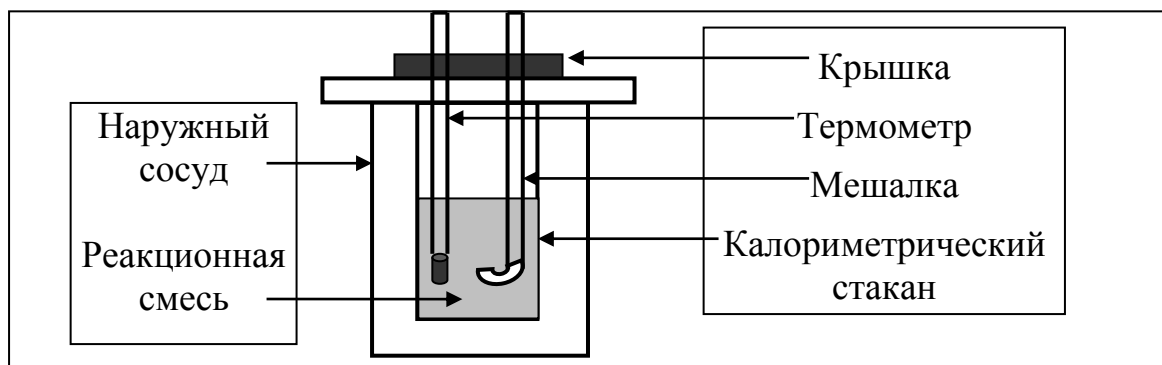


Рис. 6.1. Схема калориметрической установки

Приступая к работе, получите у преподавателя вариант задания в соответствии с табл. 6.2.

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

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

Варианты задания

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

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

По полученным данным рассчитайте:

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

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

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

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

$$c_m = c_{\text{раствора}} \cdot m_{\text{раствора}} + c_{\text{стакана}} \cdot m_{\text{стакана}}; \quad (6.9)$$

где $c_{\text{раствора}}$ – удельная теплоемкость раствора, $c_{\text{раствора}} = 4,184$ Дж/(г·К);

$c_{\text{стекла}}$ – удельная теплоемкость стекла, $c_{\text{стекла}} = 0,753$ Дж/(г·К);

$m_{\text{раствора}}$ – суммарная масса раствора, г;

$m_{\text{стакана}}$ – масса стакана, г;

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

$$q = c_m \cdot \Delta T; \quad (6.10)$$

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

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

где $c_{\text{щелочи}}$ – молярная концентрация раствора щелочи NaOH, моль/л;

$V_{\text{щелочи}}$ – объем раствора щелочи NaOH, взятый для опыта, л;

б) тепловой эффект реакции нейтрализации (изменение энтальпии реакции) $\Delta_r H$ (кДж/моль):

$$\Delta_r H = - \frac{q}{V_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6.11)$$

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

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

Выводы

1. Опишите способы определения и расчета тепловых эффектов химических реакций.
2. Укажите, какие термодинамические функции служат критерием самопроизвольного протекания процессов в изолированных и неизолированных системах?

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. При разложении 200 г карбоната кальция

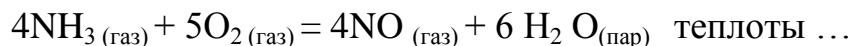


- 1) о затрачивается 177 кДж
- 2) о выделяется 177 кДж
- 3) о затрачивается 354 кДж
- 4) о выделяется 354 кДж

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

Вещество:	CaCO ₃	CaO	CO ₂ ;
Δ _f H ⁰ , кДж / моль:	– 1206	– 635	– 394.

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

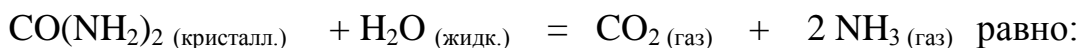


- 1) о затрачивается 1644 кДж
- 2) о выделяется 1644 кДж
- 3) о затрачивается 274 кДж
- 4) о выделяется 274 кДж

Ответ подтвердите расчётом.

Вещество:	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O;
Δ _f H ⁰ , кДж / моль:	– 46	0	– 94	– 242.

3. Изменение энергии Гиббса при гидролизе карбамида



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

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

Вещество:	CO(NH ₂) ₂	H ₂ O	CO ₂	NH ₃ ;
Δ _f H ⁰ , кДж / моль:	– 33	– 285	– 394	– 46;
S ⁰ , Дж / (моль · К):	105	70	214	193.

Литература: [1– §§ 5.1-5.4]; [2– гл. 9, §§ 56- 61]; [4].

Работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы

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

Теоретические сведения

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

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

$$\Delta_r G = \sum(v \cdot \Delta_f G)_{\text{продуктов реакции}} - \sum(v \cdot \Delta_f G)_{\text{исходных веществ}}, \quad (7.1)$$

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

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

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S, \quad (7.2)$$

где $\Delta_r S = \sum(v \cdot S)_{\text{продуктов реакции}} - \sum(v \cdot S)_{\text{исходных веществ}};$ (7.3)

$$\Delta_r H = \sum(v \cdot \Delta_f H)_{\text{продуктов реакции}} - \sum(v \cdot \Delta_f H)_{\text{исходных веществ}};$$
 (7.4)

T – температура, К.

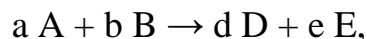
Потенциал образования, энтальпия образования, энтропия для стандартных условий обозначаются соответственно $\Delta_f G^0_{298}$, $\Delta_f H^0_{298}$, S^0_{298} (или кратко: $\Delta_f G^0$, $\Delta_f H^0$, S^0) и даются в справочных таблицах.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (7.5)$$

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

γ – температурный коэффициент скорости реакции.

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

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

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

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

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

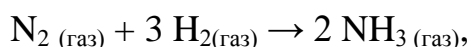
Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

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

Типовая задача

Как изменится скорость реакции образования аммиака



если первоначальную концентрацию водорода увеличить в три раза?

Решение. Запишем кинетическое уравнение реакции:

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

При увеличении концентрации водорода в три раза кинетическое уравнение примет вид

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

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

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

Рабочее задание

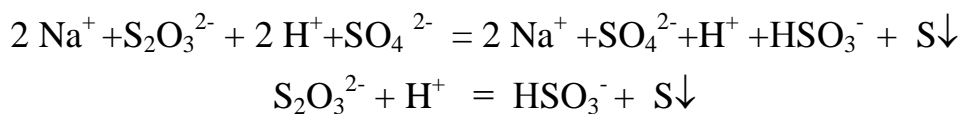
Задание 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Докажите возможность протекания процесса



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

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



Рассчитайте $\Delta_r G$, воспользовавшись формулой (7.2), и сделайте вывод о возможности протекания процесса. Термодинамические характеристики, необходимые для расчета, приведены ниже (табл. 7.1)

Таблица 7.1

Значения термодинамических параметров

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

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

Признаком протекания реакции является помутнение раствора вследствие выделения серы.

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

Опыты проводятся в соответствии с табл. 7.2, которую начертите в рабочей тетради.

Таблица 7.2

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Номер пробирки	Объем раствора, мл			Время помутнения τ , с	Относительная скорость реакции $v = 1/\tau$, с ⁻¹
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4		
1	1	2	1		
2	2	1	1		
3	3	—	1		

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

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

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

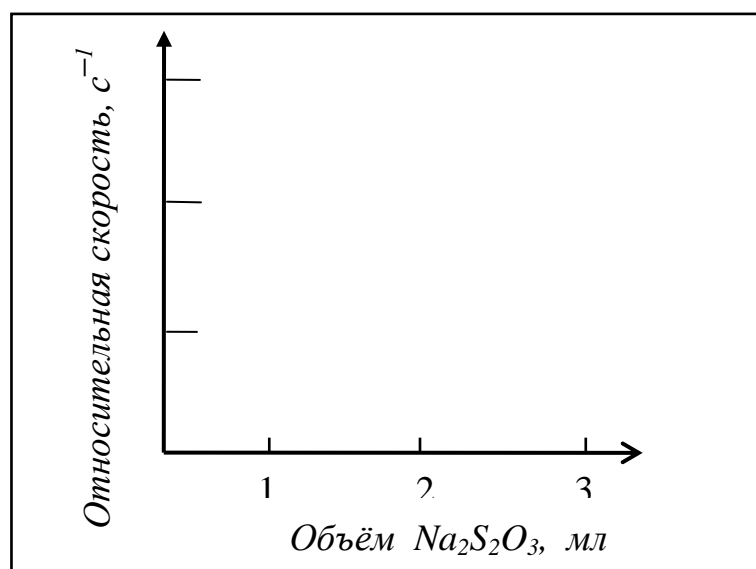


Рис. 7.1. График зависимости относительной скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

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

Задание 2. Влияние температуры на скорость химической реакции

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

В стакан с водой комнатной температуры (T_1) поместите исходные растворы в пробирках. Приготовьте водяную баню с температурой на 20°C выше (T_2) и выдержите в ней исходные растворы 5–7 минут. Проведите реакции и рассчитайте относительную скорость. Результаты внесите в табл. 7.3.

Таблица 7.3

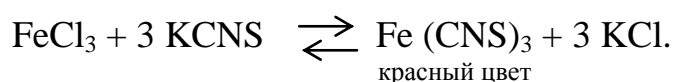
Зависимость скорости реакции от температуры

Температура опыта, °С	Время помутнения, с	Относительная скорость реакции, $v=1:\tau, \text{с}^{-1}$	Температурный коэффициент скорости реакции, γ	
			теоретический	экспериментальный
$T_1 =$	$\tau_1 =$	$v_{T_1} =$	1,8	
$T_2 =$	$\tau_2 =$	$v_{T_2} =$		

По правилу Вант-Гоффа (7.5) рассчитайте экспериментальное значение температурного коэффициента и, сравнив его с теоретическим значением, оцените точность эксперимента.

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

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



В рабочей тетради начертите табл. 7.4.

Таблица 7.4

Смещение химического равновесия

Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (усиление или ослабление)	Направление смещения равновесия
FeCl_3		
KCNS		
KCl		

В пробирку, на три четверти заполненную дистиллированной водой, внесите по 3–4 капли растворов хлорида железа и роданида калия. Содержимое перемешайте и разделите на четыре пробирки. Добавьте в первую пробирку 2–3 капли раствора FeCl_3 , во вторую – столько же раствора KCNS , в третью – на кончике шпателя KCl , четвертая пробирка остается для сравнения. Данные наблюдений внесите в табл. 7.4.

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

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

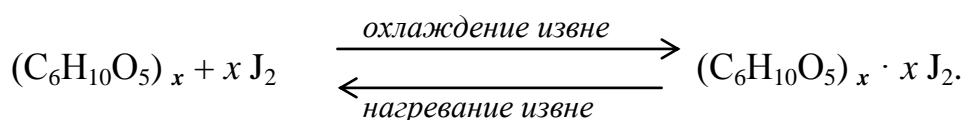
Является ли это противодействием на внешнее воздействие?

Ответы на данные вопросы запишите в рабочую тетрадь.

Задание 4. Влияние температуры на смещение химического равновесия

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

В пробирку налейте 2–3 мл раствора крахмала и добавьте несколько капель раствора йода. Наблюдайте образование соединения синего цвета. При нагревании пробирки окраска раствора исчезает, а при охлаждении – появляется. Таким образом, наблюдается смещение равновесия

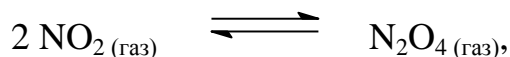


Используя принцип Ле Шателье, определите, с выделением или поглощением теплоты идет прямая реакция.

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

Задание 5. Влияние давления на химическое равновесие

Рассчитайте теоретически, как изменится состояние равновесия в гомогенной системе



если общее давление над системой увеличить в три раза?

Расчёт проведите, воспользовавшись кинетическими уравнениями прямой и обратной реакций.

Выводы

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

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

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

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. Если в реакцию вступит 2,24 л аммиака, измеренных при нормальных условиях: $\text{NH}_3(\text{газ}) + \text{HCl}(\text{газ}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{кристалл.})$, то _____ теплоты
о 1) поглотится 17,7 кДж о 2) выделится 17,7 кДж
о 3) поглотится 3,54 кДж о 4) выделится 3,54 кДж

Ответ подтвердите расчётом.

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

2. Изменение энергии Гиббса химического процесса

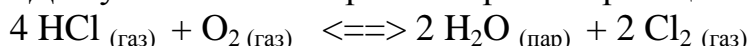


о 1) - 754,5 кДж о 2) 754,5 кДж о 3) 984,5 кДж о 4) 480 кДж

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

Вещество:	CO_2	SO_2	CS_2	O_2
$\Delta_f H^0$, кДж / моль:	- 394	- 296	- 115	0
S^0 , Дж / моль · К:	214	248	238	205

3. Для увеличения скорости обратной реакции в 16 раз



парциальные давления продуктов реакции следует увеличить в _____ раз

о 1) 16 о 2) 8 о 3) 4 о 4) 2

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

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

о 1) 9 о 2) 3 о 3) 2 о 4) 2,7

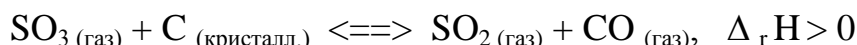
Ответ подтвердите расчётом и сформулируйте правило Вант Гоффа.

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

о 1) 4 о 2) 2 о 3) 3 о 4) 2,5

Ответ подтвердите расчётом.

6. Равновесие в системе



сместится в сторону продуктов реакции

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

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

Литература: [1– §§ 5.1-5.5; 7.1-7.2]; [2– §§ 56- 67]; [4].

Работа 8. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы

- Ознакомиться с общими свойствами растворов и характерными свойствами растворов электролитов.
- Овладеть методикой определения pH растворов.
- Усвоить суть процесса гидролиза солей.

Теоретические сведения

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

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

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

$$\Delta T_{\text{кипения}} = E \cdot c_m, \quad (8.1)$$

$$\Delta T_{\text{замерзания}} = K \cdot c_m, \quad (8.2)$$

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

Для растворов электролитов в формулы вводится изотонический коэффициент i

$$\Delta T_{\text{кипения}} = i E \cdot c_m, \quad (8.3)$$

$$\Delta T_{\text{замерзания}} = i K \cdot c_m, \quad (8.4)$$

$$\text{Моляльная концентрация: } c_m = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot m_2}, \quad \text{моль/кг}, \quad (8.5)$$

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

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

$$\pi = c_m R T, \quad (8.6)$$

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

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

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

Для сильных электролитов (табл. 8.1) степень диссоциации равна единице, таким образом, сильные электролиты существуют в растворах в виде гидратированных ионов. Слабые электролиты имеют степень диссоциации значительно меньше единицы и в растворах находятся, в основном, в виде молекул.

Таблица 8.1

Сильные и слабые электролиты

Электролиты	Сильные	Слабые
Кислоты	HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , HBr, HClO ₄ и другие	HNO ₂ , H ₂ S, H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄ , HF и другие
Основания	KOH, NaOH, Ba(OH) ₂ и другие	NH ₄ OH, а также нерастворимые основания
Соли	практически все соли	–

Примечание: к слабым электролитам относится также вода.

Константа электролитической диссоциации (табл. 8.2) характеризует равновесие диссоциации только слабых электролитов. Чем меньше величина константы диссоциации, тем более слабым является электролит.

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

Пример 8.1. Напишите уравнения электролитической диссоциации сильных электролитов: H₂SO₄, NaOH, Ca(NO₃)₂. Укажите названия электролитов.

Решение. С точки зрения теории электролитической диссоциации молекулы кислот в воде диссоциируют на ионы водорода H^+ [точнее, на ион гидроксония H_3O^+ ($H^+ \cdot H_2O$)], и анион (отрицательно заряженную частицу).

Серная кислота диссоциирует: $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$.

Основания – это электролиты, которые диссоциируют на ионы гидроксила OH^- и катиона (положительно заряженную частицу).

Гидроксид натрия диссоциирует: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.

Соли при диссоциации разлагаются на катионы и анионы.

Нитрат кальция диссоциирует: $Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-$.

Таблица 8.2

Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах

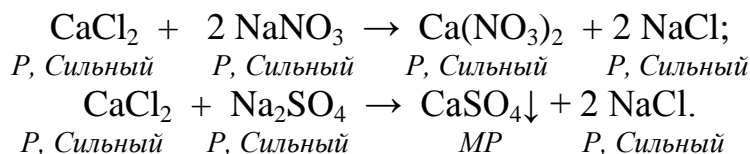
Вещество	Константа диссоциации		
	K^I	K^{II}	K^{III}
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	–	–
HNO ₂	$4,0 \cdot 10^{-4}$	–	–
H ₂ S	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	–
H ₂ SO ₃	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	–
H ₂ CO ₃	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	–
H ₂ SiO ₃	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	–
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	–	$2,5 \cdot 10^{-3}$	–
Pb(OH) ₂	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	–
Al(OH) ₃	–	–	$1,38 \cdot 10^{-9}$

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

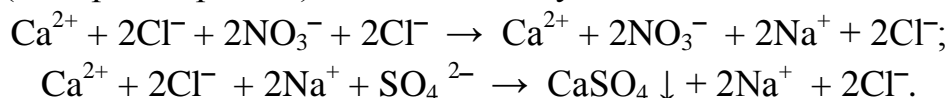
Правило. При написании ионно-молекулярных уравнений хорошо растворимые сильные электролиты записываются в виде ионов, а осадки, слабые электролиты и газы – в виде молекул.

Пример 8.2. В каком случае произойдет химическое взаимодействие: если к раствору хлорида кальция добавить раствор нитрата натрия или сульфата натрия?

Решение. Запишем молекулярные уравнения предполагаемых реакций, указав в соответствии с табл. 8.3 растворимость всех участников реакции (*P* – растворимое, *HP* – нерастворимое) и силу электролита (сильный, слабый).



В соответствии с правилами написания ионно-молекулярных уравнений сильные, растворимые электролиты запишем в виде ионов, а слабые или нерастворимые (малорастворимые) – в виде молекул.



В первом случае все ионы сокращаются, а во втором – сокращенное ионно-молекулярное уравнение имеет вид: $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow$, т.е. в данном случае имеет место химическое взаимодействие с образованием малорастворимого вещества. Эта реакция является практически необратимой, т.к. в обратном направлении, т.е. в сторону растворения осадка, она протекает в очень незначительной степени.

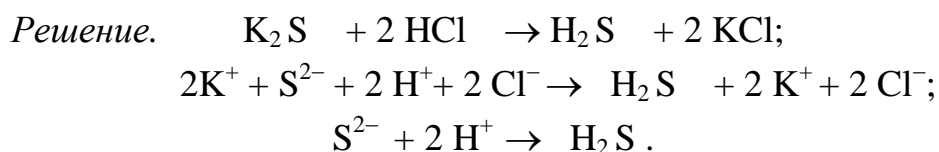
Таблица 8.3

Растворимость солей кислот и оснований в воде

Катион Анион	H ⁺	K ⁺ , Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺
OH ⁻		P	P	H	M	H	H	H	H	H	H	P
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

Примечание: P – растворимое вещество, M – малорастворимое, H – нерастворимое, «—» – разлагается водой.

Пример 8.3. Взаимодействие сульфида калия с соляной кислотой также относится к практически необратимым реакциям, т.к. сопровождается образованием слабой сероводородной кислоты (см. табл. 8.2).



Реакция среды характеризуется через водородный показатель рН. При решении задач будем пользоваться формулой

$$pH = - \lg C_{H^+}, \quad (8.7)$$

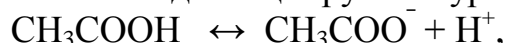
где C_{H^+} – концентрация ионов водорода.

При более точных расчётах следует пользоваться не концентрацией, а активностью.

В нейтральной среде $pH = 7$, в кислой – $pH < 7$, в щелочной – $pH > 7$.

Пример 8.4. Раствор уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л (0,1 М CH_3COOH) имеет $pH = 2$. Вычислить степень диссоциации кислоты.

Решение. Уксусная кислота диссоциирует по уравнению



поэтому число продиссоциировавших молекул кислоты равно числу ионов H^+ , которые образовались при диссоциации. Степень диссоциации уксусной кислоты

$$\alpha = \frac{C_{CH_3COOH \text{ (продиссоциировавших)}}}{C_{CH_3COOH}} = \frac{C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}}.$$

Из определения $pH = - \lg C_{H^+}$ следует, что $C_{H^+} = 10^{-pH}$, в нашем случае

$$C_{H^+} = 10^{-2} = 0,01. \text{ Тогда } \alpha = (0,01) : (0,1) = 0,1.$$

Пример 8.5. Раствор гидроксида аммония с молярной концентрацией 0,01 моль/л (0,01 М NH_4OH) имеет $pH = 10$. Вычислите степень диссоциации основания.

Решение. Гидроксид аммония диссоциирует по уравнению:



поэтому число продиссоциировавших молекул основания равно числу ионов OH^- , которые образовались при диссоциации:

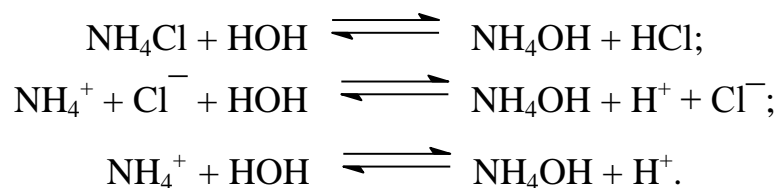
$$\alpha = \frac{C_{NH_4OH \text{ диссоц.}}}{C_{NH_4OH}} = \frac{C_{OH^-}}{C_{NH_4OH}}.$$

Из определения $pH = - \lg C_{H^+}$ следует, что $C_{H^+} = 10^{-pH}$, в нашем случае $C_{H^+} = 10^{-10}$ моль/л.

Зная ионное произведение воды $K_W = [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$, рассчитаем C_{OH^-} : $C_{OH^-} = 10^{-14} : 10^{-10} = 10^{-4}$, тогда $\alpha = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2} = 0,01$.

При растворении соли в воде происходит её электролитическая диссоциация на анионы и катионы, которые могут взаимодействовать с водой. Если катион соли является однозарядным остатком слабого основания, то образуется это слабое основание; если анион соли – однозарядный остаток слабой кислоты, то в результате гидролиза образуется слабая кислота.

Хлорид аммония NH_4Cl , образованный слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl , при растворении в воде вступает в обменное взаимодействие:

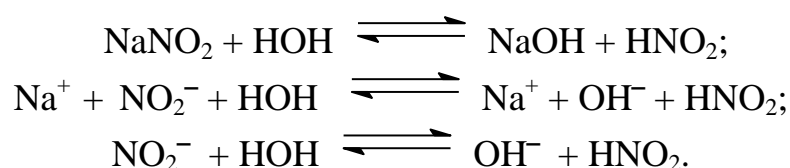


В данном случае устанавливается ионно-молекулярное равновесие, так как слабый электролит (H_2O) является одним из исходных веществ и слабое основание NH_4OH – один из продуктов реакции.

Таким образом, гидролиз солей относится к обратимым реакциям и протекает тем полнее, чем более слабым электролитом будет кислота или основание, образовавшие соль. Причиной гидролиза, то есть веществом, смещающим равновесие гидролиза в сторону образования продуктов реакции, являются слабые кислоты и основания. Чем слабее электролит (чем меньше величина его константы диссоциации), тем полнее протекает гидролиз.

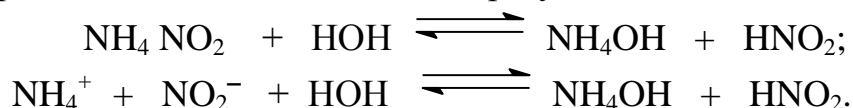
В результате взаимодействия с водой хлорида аммония в растворе накапливаются свободные ионы H^+ и реакция среды становится кислой, т.к. $C_{\text{H}^+} > C_{\text{OH}^-}$. NH_4Cl гидролизуеться по катиону – остатку слабого основания.

Нитрит натрия NaNO_2 образован слабой кислотой HNO_2 и сильным основанием NaOH .



Реакция среды в растворе нитрита натрия щелочная вследствие накопления свободных ионов OH^- , так как $C_{\text{H}^+} < C_{\text{OH}^-}$. Причиной гидролиза является образование слабой кислоты – HNO_2 , таким образом, NaNO_2 гидролизуеться по аниону.

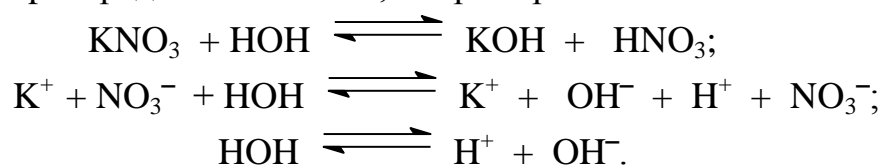
Нитрит аммония образован слабым основанием NH_4OH и слабой кислотой HNO_2 . При взаимодействии с водой образуются данные слабые электролиты:



NH_4NO_2 гидролизуеться как по катиону, так и по аниону.

Реакция растворов солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, зависит от соотношения величин констант диссоциации кислоты и основания, образовавших соль. Если $K_{\text{кислоты}} > K_{\text{основания}}$, то реакция среды будет слабокислой, если $K_{\text{основания}} > K_{\text{кислоты}}$ – то слабощелочной.

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



Соли, образованные многозарядными остатками слабых кислот и оснований, подвергаются ступенчатому гидролизу с образованием на первоначальных стадиях соответственно кислых и основных солей.

Таким образом, *гидролизом называется обменное взаимодействие ионов соли с водой, которое сопровождается образованием слабого электролита и изменением pH среды.*

Подготовка к работе

Изучите следующие теоретические вопросы:

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

Рабочее задание

Задание 1. Решение расчётных задач по общим свойствам растворов

Задание для подгруппы

Задача 1. В растворе сульфата натрия объёмом 0,5 л и концентрацией 0,01 моль/л содержится ___ грамм(ов) вещества

- о 1) 142 о 2) 14,2 о 3) 0,71 о 4) 7,1.

Вычислите молярную концентрацию эквивалента 0.01 М Na₂SO₄.

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Задача 2. Для понижения температуры замерзания водного раствора хлорида кальция на 2,9 °С необходимо, чтобы концентрация растворённого в нём CaCl₂ составляла _____ моль/кг (K_{H₂O} = 1,86 (град кг)/моль, i = 1,56)

- о 1) 0,2 о 2) 2 о 3) 1 о 4) 0,1

Задача 3. Раствор, содержащий 45 г глюкозы (M_r = 180) в 250 г воды, закипает при температуре _____ °С (E_{H₂O} = 1,86 (град кг)/моль)

- о 1) 1,86 о 2) 101,86 о 3) - 1,86 о 4) 1,86

Задача 4. Осмотическое давление раствора этанола с молярной концентрацией 0,5 моль/л при 25 °С равно _____ кПа

- о 1) 103,8 о 2) 4,155 о 3) 1238,32 о 4) 1134,3

Индивидуальные задания

Вариант 1. Для понижения температуры замерзания раствора нитрата калия на 3,4 °С, необходимо, чтобы концентрация растворённого в нём KNO_3 составляла _____ моль/кг ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ (град кг)/моль, $i = 1,83$)

- о 1) 0,2 о 2) 2 о 3) 1 о 4) 0,1

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Вариант 2. Осмотическое давление раствора этанола с молярной концентрацией 1,0 моль/л при 25 °С равно _____ кПа

- о 1) 207,8 о 2) 2476 о 3) 247,6 о 4) 2078

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Вариант 3. Для понижения температуры замерзания раствора хлорида натрия на 3,42 °С, необходимо, чтобы концентрация растворённой в нём соли составляла _____ моль/кг ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ (град кг)/моль, $i = 1,84$)

- 1) о 0,2 2) о 2 3) о 1 4) о 0,1

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Вариант 4. Для понижения температуры замерзания раствора на 3,72 °С, необходимо, чтобы концентрация растворённого в нём неэлектролита составляла _____ моль/кг ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ (град кг)/моль)

- о 1) 1 о 2) 2 о 3) 0,2 о 4) 0,1

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Вариант 5. Для повышения температуры кипения раствора на 2,08 °С необходимо, чтобы концентрация растворённого в нём неэлектролита составляла _____ моль/кг ($E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$ (град кг)/моль)

- о 1) 0,2 о 2) 4 о 3) 2 о 4) 0,4

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Вариант 6. Раствор, содержащий 90 г глюкозы ($M_r = 180$) в 250 г воды, замерзает при температуре _____ °С ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ (град кг)/моль)

- о 1) - 3,72 о 2) 3,72 о 3) - 0,186 о 4) - 0,93

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Вариант 7. Осмотическое давление раствора неэлектролита с молярной концентрацией 0,2 моль/л при 20 °С равно _____ Па

- о 1) 487 о 2) 33.2 о 3) 332 о 4) 4870

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Выполненные расчёты проверьте у преподавателя.

Задание 2. Проведение практически необратимых реакций двойного обмена

Получите у преподавателя вариант рабочего задания в соответствии с табл. 8.4.

Таблица 8.4

Перечень реактивов к рабочему заданию

Вариант	Задание 2	Задание 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
6	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HNO_3 , CaCl_2 , KOH	Na_2CO_3 , ZnCl_2
7	CH_3COONa , HCl , AgNO_3 , K_2CO_3	NaCl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$

Из набора реактивов, предложенных к заданию 2 (см. табл. 8.4), вам следует выбрать по два таких, чтобы провести между ними три реакции, идущие с образованием:

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

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

Все выполненные реакции напишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной форме (примеры 8.3; 8.4) и проверьте у преподавателя правильность выполнения и оформления опыта.

Задание 3. Измерение рН раствора электролита и вычисление степени его диссоциации

Начертите в рабочей тетради табл. 8.5.

В стаканчик с соответствующей надписью налейте около 50 мл раствора электролита и отлейте из него в пробирку 2 – 3 мл, куда добавьте 2 – 3 капли индикатора универсального. О какой реакции среды: кислой или щелочной, говорит окраска индикатора, какое значение рН (> 7 или < 7) соответствует данному электролиту? Запишите значение в табл. 8.5.

Определите рН раствора универсальной индикаторной бумагой и внесите данные в табл. 8.5.

Под руководством преподавателя ознакомьтесь с правилами работы на приборе, измерьте рН раствора электролита и, используя данное значение, рассчитайте степень диссоциации (примеры 8.4, 8.5). Результаты запишите в табл. 8.5.

Значения рН раствора электролита и степени его диссоциации

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

Задание 4. Гидролиз солей

В две пробирки налейте на три четверти объёма воды и определите значение рН с помощью универсальной индикаторной бумаги. Запишите значение водородного показателя воды в рабочую тетрадь.

Добавьте в пробирки понемногу солей, предложенных вариантом рабочего задания 4 (см. табл. 8.4), встряхните содержимое пробирок и определите рН растворов универсальной индикаторной бумагой. Запишите значения рН растворов солей и сравните их с водородным показателем воды. Произошло ли увеличение или уменьшение рН или его значение не изменилось?

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

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

Выводы

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

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. В растворе сульфата цинка объёмом 0,05 л и концентрацией 1 моль/л содержится ____ грамм(ов) вещества
о 1) 161 о 2) 8,05 о 3) 80,5 о 4) 16,1

Правильность ответа подтвердите расчётом.

2. Для понижения температуры замерзания раствора нитрата калия на 6,8 °С, необходимо, чтобы концентрация растворённого в нём KNO_3 составляла _____ моль/кг. ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ (град кг)/моль, $i = 1,83$)
О 1) 0,2 о 2) 2 о 3) 1 о 4) 0,1

Правильность ответа подтвердите расчётом.

3. В чём сущность осмоса и как возникает осмотическое давление?
Осмотическое давление раствора этанола с молярной концентрацией 0,5 моль/л при 20 °С равно _____ кПа
о 1) 609 о 2) 1217 о 3) 83.1 о 4) 166.2

Правильность ответа подтвердите расчётом.

4. Химическое взаимодействие возможно между веществами:

- 1) ZnCl_2 и KOH 2) NaCl и KOH
3) BaCl_2 и KOH 4) NH_4Cl и KOH

Правильность ответа подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме, укажите названия всех соединений.

5. Сокращённому ионно-молекулярному уравнению
$$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$$

соответствует взаимодействие между

- о 1) FePO_4 и NH_4OH о 2) FeCl_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$
о 3) FeS и KOH о 4) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и KOH

Правильность ответа подтвердите, написав уравнения в молекулярной и полной ионно-молекулярной форме, укажите названия всех соединений.

6. Раствор гидроксида бария имеет $\text{pH} = 12$, его концентрация в растворе при 100 % -й диссоциации ($\alpha = 1$) равна _____ моль/л
о 1) 0,05 о 2) 0,001 о 3) 0,005 о 4) 0,01

Правильность ответа подтвердите расчётом.

7. При помощи лакмуса можно различить растворы солей

- о 1) Na_2SO_4 и NaCl о 2) NaCl и Na_2SO_3
о 3) FeCl_2 и AlBr_3 о 4) K_2SO_4 и KBr

Правильность ответа подтвердите, написав уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме с учётом того, в какой цвет окрашивается лакмус в кислой, нейтральной и щелочной среде.

8. Гидролизу по катиону подвергается соль, формула которой

- о 1) KNO_3 о 2) Na_2SO_3 о 3) AlBr_3 о 4) CaBr_2

Ответ подтвердите, написав уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Для уменьшения степени гидролиза данной соли необходимо

- о 1) увеличить температуру
- о 2) добавить щёлочи
- о 3) добавить кислоты
- о 4) разбавить раствор

Ответ объясните с позиции принципа Ле Шателье.

Литература: [1– §§ 8.3–8.6]; [2– гл. 12, §§ 74, 75; гл. 13, §§ 83– 89]; [3].

Работа 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Цель работы

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

Теоретические сведения

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

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

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

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

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

- а) переход ионов из металла в раствор;*
- б) адсорбция катионов из раствора на поверхности металла.*

Если в начальный момент времени скорость первого процесса больше скорости второго, поверхность металла приобретает избыточный отрицатель-

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

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{n} \times \lg c_{Me^{n+}}, \quad (9.1)$$

где E_{Me^{n+}/Me^0}^0 – стандартный электродный потенциал, возникающий на границе раздела «металл – раствор» при концентрации ионов металла 1 моль/л, температуре 298 К и давлении 101 кПа (табл. 9.1);
 n – число электронов, принимающих участие в процессе на электроде;
 $c_{Me^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе.

Таблица 9.1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах

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

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

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

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

Устройства, которые применяются для преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называются *гальваническими элементами* (рис. 9.1).

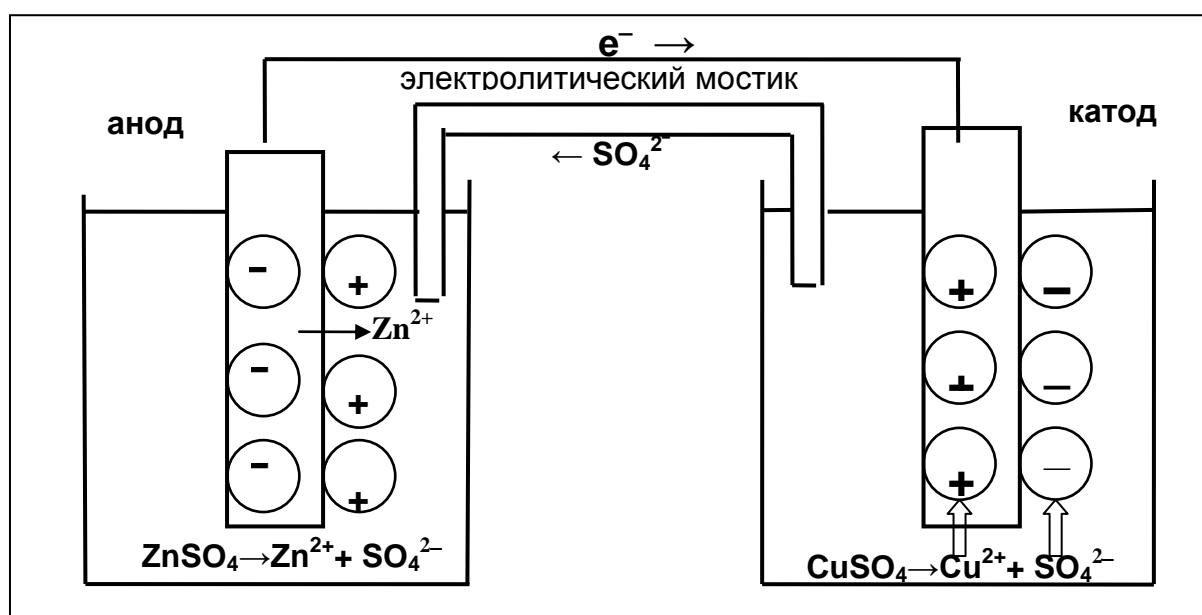


Рис. 9.1. Графическое изображение медно-цинкового гальванического элемента

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух металлических электродов, погруженных в раствор электролита.

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

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

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

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

Подготовка к работе

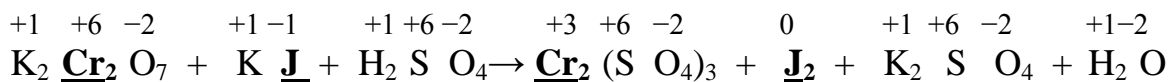
Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

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

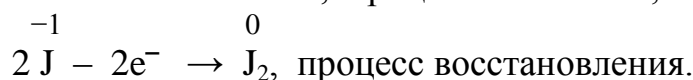
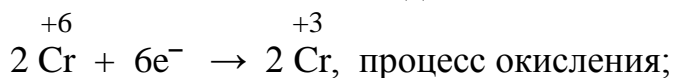
Типовые задачи

Задача 9.1. Правила расчёта коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций рассмотрим на примере взаимодействия дихромата калия с йодидом калия в кислой среде.

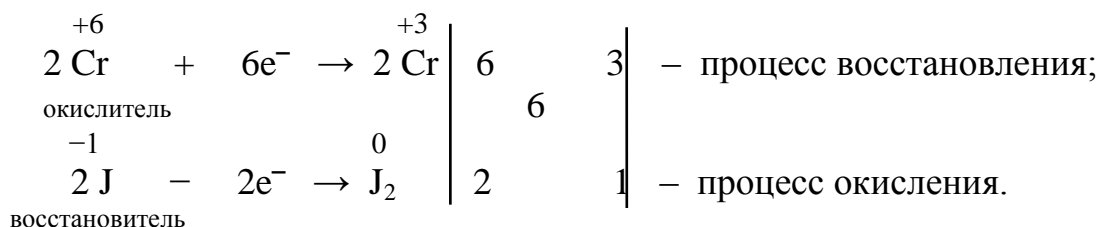
Решение. Запишем схему реакции, определим степени окисления всех элементов и подчеркнём те из них, которые изменили степени окисления:



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

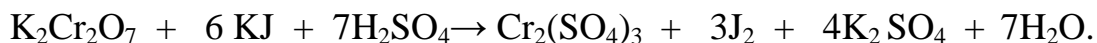


Кратное число отдаваемых и принимаемых электронов равно шести. Отсюда находим коэффициенты перед окислителем (6:2= 3) и восстановителем (2:2=1) в уравнении реакции:



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

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



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

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

Задача 9.2. Гальванический элемент состоит из железного электрода, помещённого в раствор нитрата железа (II) с молярной концентрацией 0,01 моль/л и серебряного электрода, помещённого в раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 1 моль/л. Запишите схему гальванического элемента, процессы на электродах и вычислите ЭДС.

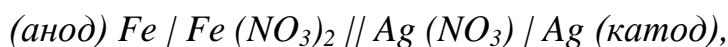
Решение. Для определения функции электрода (*анод – катод*) следует рассчитать величины их электродных потенциалов по уравнению Нернста (9.1):

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

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

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

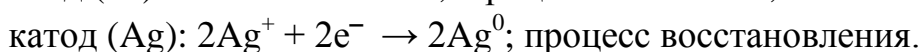
Схема гальванического элемента записывается следующим образом:



или



Процессы на электродах:



Реакция, в результате которой возникает электрический ток (токообразующая реакция): $\text{Fe} + 2\text{Ag} (\text{NO}_3) \rightarrow \text{Fe} (\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна

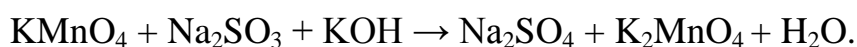
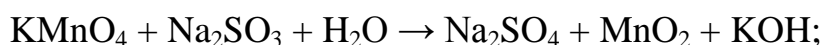
$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,80 \text{ В} - (-0,4695 \text{ В}) = 1,2695 \text{ В}.$$

Рабочее задание

Задание 1. Влияние реакции 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?

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



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

Задание 2. Количественная характеристика электрохимической активности металлов

Для изучения возьмём два металла: активный металл цинк и неактивный металл медь. Поверхность цинкового электрода в растворе собственной соли ZnSO_4 заряжается отрицательно, так как в начальный момент времени протекает преимущественно процесс: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Поверхность медного электрода в растворе CuSO_4 заряжается положительно, так как в начальный момент времени идет преимущественно адсорбция ионов Cu^{2+} на поверхности металла.

Начертите в рабочей тетради табл. 9.2 и получите у преподавателя вариант рабочего задания. По уравнению Нернста (9.1) рассчитайте значение электродного потенциала для своего варианта. Величину $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ возьмите из табл. 9.1.

Таблица 9.2

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

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

Внесите в табл. 9.2 значения электродных потенциалов всех вариантов. Укажите, от каких факторов зависит значение электродного потенциала.

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

Задание 3. Измерение ЭДС гальванического элемента

Начертите в рабочей тетради табл. 9.3 и запишите значения стандартных электродных потенциалов (см. табл. 9.1).

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

Растворы соедините электролитическим мостиком, а электроды подключите к выводам измерительного прибора: катод к «+», анод – к «-». Измерьте величину ЭДС и запишите в графу «Величина ЭДС экспериментальная» табл. 9.3.

Таблица 9.3

ЭДС медно-цинкового гальванического элемента

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

Рассчитайте величину ЭДС (величина ЭДС теоретическая), и внесите значение в табл. 9.3.

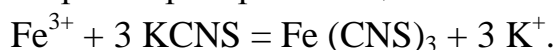
Запишите схему и процессы на электродах медно-цинкового гальванического элемента.

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

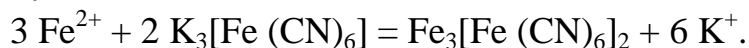
Задание 4. Действие разбавленных кислот на металлы

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

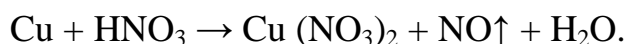
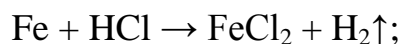
Чтобы определить степень окисления полученного в результате реакции железа, содержимое пробирок, в которые оно помещено, разделите на две части. К одной из них добавьте 1-2 капли роданида железа KCNS, который в присутствии Fe³⁺ окрашивает раствор в красный цвет:



К другой части добавьте 1-2 капли красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$, которая при наличии в растворе ионов Fe^{2+} образует осадок темно-синего цвета – турнбулеву синь:



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



Ориентируясь на значения стандартных электродных потенциалов (табл. 9.1), объясните, почему медь не растворяется в разбавленной соляной кислоте, а в азотной растворяется и почему железо растворяется в обеих кислотах.

Выводы

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

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

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. Вычислите степени окисления всех элементов в соединениях:



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



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

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

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

Правильность ответа подтвердите расчётом.

4. Коэффициент перед окислителем в уравнении
 $\text{HNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 равен о 1) 5 о 2) 7 о 3) 2 о 4) 10.

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

Литература: [1– §§ 9.1–9.3]; [2– гл. 15, §§ 100– 104]; [3].

Работа 10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Цель работы

- Разобраться в сущности процессов коррозии металлов.
- Ознакомиться с факторами, влияющими на скорость коррозии.
- Рассмотреть важнейшие методы защиты металлов от коррозии.
- Усвоить суть процесса электролиза.

Теоретические сведения

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

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

Коррозия по *электрохимическому механизму* протекает в средах, проводящих электрический ток: влажной атмосфере, почве, растворах электролитов. Сущность электрохимической коррозии сводится к возникновению и работе коррозионных (короткозамкнутых гальванических) элементов. При этом процессы окисления и восстановления идут на различных участках поверхности металла, что сопровождается движением электронов внутри металла.

На *анодных* участках поверхности металла идет его *окисление*:



где Me^0 – металл в виде простого вещества;

Me^{n+} – металл в окисленном состоянии;

на *катодных* – *восстановление* окислителя:



где Ox – молекула (например, O_2) или ион (например, H^+) окислителя;

Red – частица окислителя в восстановленной форме.

Катодный процесс чаще всего сводится в нейтральной и щелочной среде к восстановлению кислорода, растворенного в воде:



и в кислой среде к восстановлению ионов водорода:



или кислорода:



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

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

- легирование металлов;
- защитные покрытия;
- электрохимическая защита;
- изменение свойств коррозионной среды.

Электролизом называют совокупность процессов, происходящих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита ($\Delta G_{\text{электролиза}} > 0$).

Аналогично процессам в гальваническом элементе и при электрохимической коррозии металла, при электролизе 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 изменяются потенциалы электродов электролизера, 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.

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, графит, уголь) не растворяется при электролизе, на нем происходят процессы окисления восстановителей. Если в растворе присутствуют анионы бескислородных кислот, то они будут окисляться в следующем порядке: S^{2-} , J^- , Br^- , Cl^- . Анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) из водных растворов не окисляются, в этом случае на нерастворимом аноде будет окисляться вода (табл. 10.1).

Активный анод сам окисляется, переходя в раствор в виде ионов.

Таблица 10.1

Последовательность процессов на аноде при электролизе водных растворов

Анод	Вид аниона	Уравнение процесса. Продукты электролиза	
Нерастворимый (инертный) (C, Pt, Au)	S^{2-} , Br^- , I^- , Cl^-	$\Xi^{n-} - ne^- \rightarrow \Xi^0$ Последовательность разряда: $S^{2-} \rightarrow J^- \rightarrow Br^- \rightarrow Cl^-$ Продукты электролиза: S, J ₂ , Br ₂ , Cl ₂ .	
		кислая среда	$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$
	NO_3^- , SO_4^{2-} , F^-	щелочная среда	$4OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2$
Растворимый (Fe, Cu, Ni, Zn...)	любой	$Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{n+}$ (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ...)	

На катоде при электролизе растворов солей наиболее активных металлов выделяется водород, эти металлы в свободном состоянии нельзя получить электролизом водных растворов их солей. Цинк и менее активные металлы можно получить при электролизе их водных растворов (табл. 10.2).

Таблица 10.2

Последовательность процессов на катоде при электролизе водных растворов солей

Катионы раствора	$Me^{n+} : Li^+, K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Ti^{2+}$	$Me^{n+} : Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}$	$Me^{n+} : Bi^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, Au^{3+}$
Процесс на катоде	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$

Количественно процесс электролиза описывается законами Фарадея:

1. Масса выделившегося на электродах вещества прямо пропорциональна количеству электричества, протекшего через электролизёр.

2. Для выделения на электроде 1 моля эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное числу Фарадея: $F = 96500$ Кл/моль.

Уравнение, обобщающее оба закона, имеет вид

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot J \cdot t}{96500}, \quad (10.6)$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;

J – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с;

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, выделяющегося на электроде, моль/л.

Подготовка к работе

Изучите следующие теоретические вопросы и решение типовых задач:

- что называется коррозией? Классификацию коррозионных процессов по механизму протекания, по месту протекания и по характеру разрушения поверхности металла;
- сущность химической и электрохимической коррозии;
- скорость коррозии и факторы, влияющие на неё;
- методы защиты металлов и сплавов от коррозии.
- сущность электролиза; роль перенапряжения при электролизе;
- последовательность восстановления окислителей на катоде и окисления восстановителей на аноде при электролизе расплавов и растворов электролитов;
- электролиз с инертным и активным анодом;
- законы электролиза.

Типовая задача 1

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

Решение. Углекислый газ взаимодействует с водой и образует слабую угольную кислоту $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, которая диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Таким образом, раствор, в котором находится изделие, проводит электрический ток и окислителем в нем являются H^+ . *Коррозия, следовательно, будет протекать по электрохимическому механизму.*

Запишем схему возникшего коррозионного микроэлемента:



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

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

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

Уравнение *катодного* процесса (катод Ni⁰): $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$.

Типовая задача 2

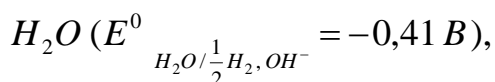
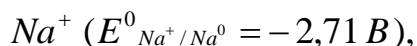
Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах, при электролизе водного раствора сульфата натрия в случаях: 1) инертного анода; 2) анода из меди.

Решение. 1) анод инертный (угольный электрод).

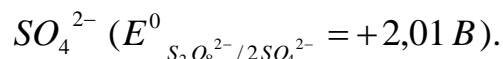
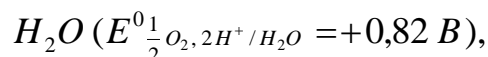
В воде сульфат натрия диссоциирует на ионы. В растворе, следовательно, присутствуют катионы Na^+ , анионы SO_4^{2-} и молекулы H_2O .

Возможные участники электродных процесса:

на катоде (-):



на аноде (+):

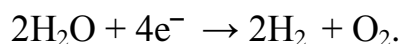


Уравнения электродных процессов:

на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, так как электродный потенциал этого процесса наименее отрицателен;

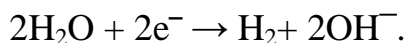
на аноде: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, так как потенциал данного процесса имеет наименее положительное значение.

Суммарной является реакция разложения воды



2) активный анод (медный электрод):

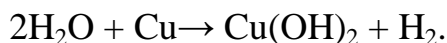
На катоде происходит тот же процесс, что и в первом случае:



На аноде возможно окисление H_2O , SO_4^{2-} и Cu^0 , но так как потенциал окисления меди более отрицателен (менее положителен) ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34 \text{ В}$), чем остальные, то реально идёт окисление медного анода:



Суммарное уравнение электролиза



Рабочее задание

Задание 1. Изучение механизма коррозионных процессов

Коррозия меди в атмосфере йода

(опыт выполняется демонстрационно, в вытяжном шкафу)

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

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

Напишите молекулярное и электронные уравнения реакции взаимодействия Cu с J_2 , имея в виду, что на поверхности образовалась соль $Cu_2 J_2$.

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

Коррозия при контакте двух металлов

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

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



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

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

Задание 2. Факторы, влияющие на скорость коррозии

Влияние хлорид-иона на коррозию алюминия

В две пробирки налейте примерно по 2 мл раствора сульфата меди, в каждую из них опустите по грануле алюминия. В одну из пробирок добавьте на кончике микрошпателя кристаллический хлорид натрия.

Опишите наблюдаемое. Какую роль играет ион Cl^- ?

Влияние образования коррозионного элемента на скорость коррозии цинка

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

Опустите в кислоту медную проволоку, не доводя ее до соприкосновения с цинком. Выделяется ли водород на меди? Погрузите медную проволоку так, чтобы она касалась гранулы цинка. Опишите наблюдаемую картину.

Объясните, почему в данном случае на меди выделяется водород, составьте схему образовавшегося коррозионного элемента и запишите уравнения электродных процессов.

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

Коррозия металла в результате различного доступа кислорода

(опыт выполняется демонстрационно)

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

На поверхность пластины пипеткой нанесите каплю специально приготовленного раствора, содержащего хлорид-ионы (активатор коррозии) и $K_3[Fe(CN)_6]$ (реактив на ионы Fe^{2+}). Через 2 – 3 минуты добавьте каплю фенолфталеина (рис. 10.1).

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

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

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

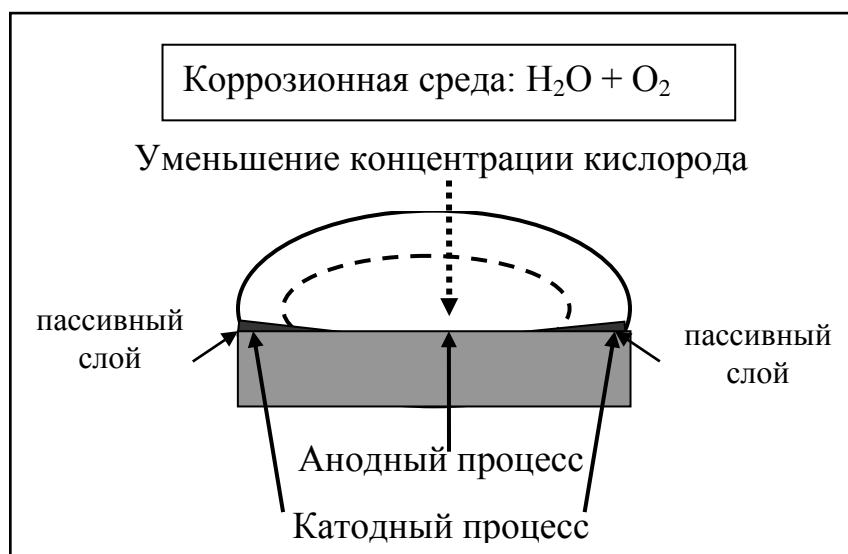


Рис. 10.1. Схема коррозии стальной пластинки при различном доступе кислорода

Задание 3. Защита металлов от коррозии

Защитные свойства металлических покрытий

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

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

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

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

Задание 4. Электролиз водных растворов

Начертите в рабочей тетради табл. 10.3 и получите у преподавателя вариант рабочего задания.

Таблица 10.3

Процессы и продукты при электролизе водных растворов

Вариант	Раствор соли	Материал		Процессы		Продукты	
		<i>анода</i>	<i>катода</i>	<i>на аноде</i>	<i>на катоде</i>	<i>на аноде</i>	<i>на катоде</i>
1	SnCl ₂	уголь	уголь				
2	KJ	уголь	уголь				
3	CuSO ₄	уголь	уголь				
4	CuSO ₄	медь	уголь				
5	Na ₂ SO ₄	уголь	уголь				

Руководствуясь сведениями, приведёнными в табл. 10.1 и табл. 10.2, напишите схемы электролиза (типовая задача 2) в рабочей тетради, заполните соответствующие графы табл. 10.3 в соответствии со своим вариантом.

Объясните на доске своё решение. При этом все студенты заполняют табл. 10.3.

Выводы

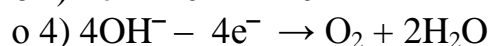
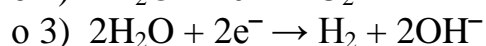
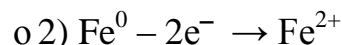
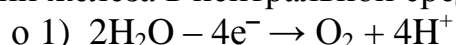
1. Сформулируйте и запишите заключение о сущности коррозии металлов и сплавов по химическому и электрохимическому механизму.
2. Укажите, какие факторы влияют на скорость коррозии металлов.
4. Укажите, от каких факторов зависит последовательность электродных процессов при электролизе и к чему сводится роль инертного и активного анодов?

Отчет о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. Уравнение процесса, протекающего на аноде при электрохимической коррозии железа в нейтральной среде, ...



Напишите уравнение катодного процесса.

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

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

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

3. Для защиты медных изделий от коррозии в качестве катодного покрытия можно использовать ...

- о 1) Ag о 2) Ni о 3) Cr о 4) Sn

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

4. Для защиты железных изделий от коррозии в качестве анодного покрытия используют ...

- о 1) Олово о 2) Медь о 3) Цинк о 4) Серебро

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

5. При электролизе раствора, содержащего нитраты серебра, олова, меди (II) и магния в стандартных условиях, последовательность выделения веществ на катоде имеет вид ...

- о 1) Ag, Sn, Cu, Mg о 2) Ag, Sn, Cu, H₂
о 3) Ag, Cu, Sn, H₂, Mg о 4) Ag, Cu, Sn, H₂

Ответ поясните, основываясь на величинах электродных потенциалов.

6. При электролизе водного раствора хлорида натрия на инертном аноде протекает реакция ...

- 1) $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$ 2) $Na^+ + e^- \rightarrow Na$
3) $4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$ 4) $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$

Ответ поясните, написав уравнения катодного и анодного процессов.

7. Продуктами, выделяющимися на инертных электродах при электролизе водного раствора сульфата магния, являются.....

- о 1) Mg и SO₂ о 2) Mg и O₂ о 3) H₂ и O₂ о 4) H₂ и SO₂

Ответ поясните, написав уравнения катодного и анодного процессов.

8. Для восстановления 2,3 г натрия при электролизе расплава хлорида натрия при силе тока 3А потребуется...

- о 1) 1,34 ч о 2) 2,68 ч о 3) 0,67 ч о 4) 4,01 ч

Литература: [1: §§ 9.5-9.7; 10.1-10.4]; [2: гл. 15, §§ 104, 106], [4].

Работа 11. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Цель работы

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

Теоретические сведения

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

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

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

$$\Delta G = \sigma \cdot S, \quad (11.1)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, называемая поверхностным натяжением на границе раздела: жидкость – газ;
 S – общая площадь поверхности всех частиц дисперсной фазы.

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

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

Органические ПАВ имеют дифильное строение: их молекулы содержат полярные группы (-ОН, -COONa, -NH₂ и др.) и достаточно большой углеводородный радикал (рис. 11.1).

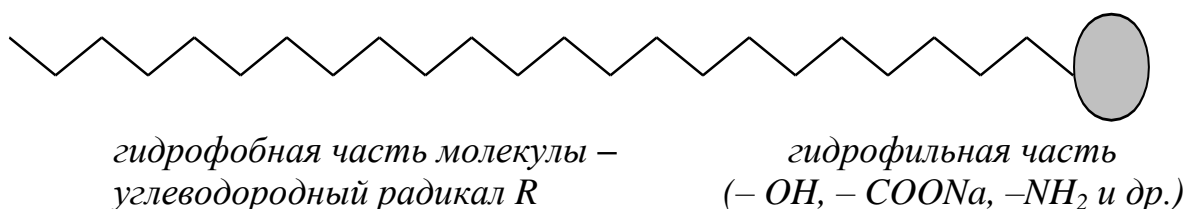


Рис. 11.1. Схема строения молекулы поверхностно-активного вещества

Адсорбция ПАВ влияет на смачивание твёрдой поверхности жидкостью.

ПАВ, имеющие в своём составе гидрофильные и гидрофобные группы, располагаются на межфазной поверхности в соответствии с правилом уравнивания полярностей, таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная часть – к неполярной (рис. 11.2).

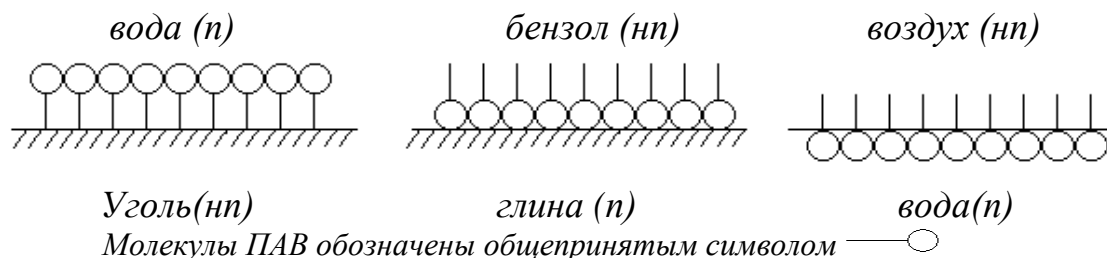


Рис. 11.2. Схема адсорбции ПАВ на полярной (п) и неполярной (np) поверхности

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

Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовой задачи:

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

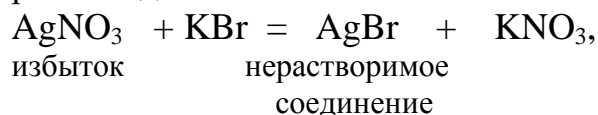
Типовая задача

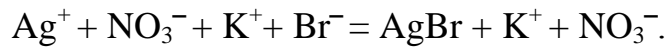
Образование золя бромида серебра происходит взаимодействием бромида калия с избытком нитрата серебра.

Определите:

- составные части коллоидной частицы, мицеллы;
- заряд коллоидной частицы и факторы агрегативной устойчивости золя;
- среди приведенных солей: NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 – электролит с наименьшим порогом коагуляции, ионы-коагуляторы.

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





Определим составные части коллоидной частицы и мицеллы.

Ядро [$m(\text{AgBr})$] состоит из m молекул нерастворимого или малорастворимого в воде вещества (AgBr).

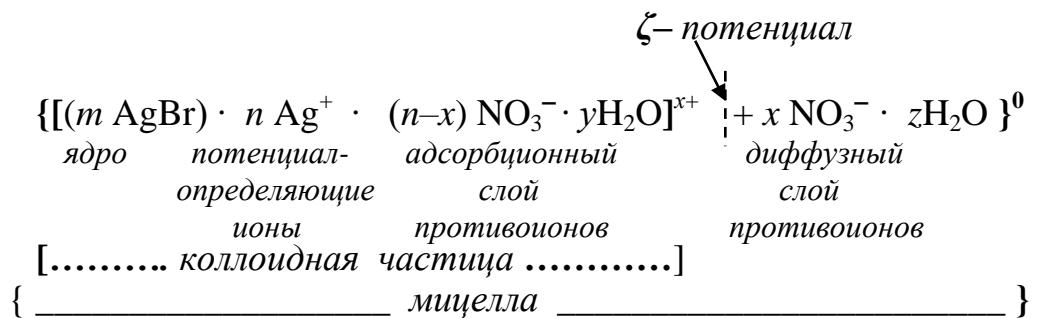
Потенциалобразующие ионы (ПОИ) – ионы, родственные ядру и находящиеся в растворе в избытке. Это ионы Ag^+ ($n\text{Ag}^+$) – потенциалобразующие ионы.

Противоионы (ионы NO_3^-) имеют заряд, противоположный потенциалобразующим ионам, и в избытке содержатся в растворе. Часть противоионов входит в адсорбционный слой: $(n-x)\text{NO}_3^-$, а другая часть ($x\text{NO}_3^-$) образует диффузный слой.

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

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

Схематично коллоидную частицу, мицеллу можно представить так:



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

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

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

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

Различают *кинетическую* и *агрегативную* устойчивость коллоидных систем.

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

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

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

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

Рабочее задание

Задание 1. Получение и стабилизация суспензии мела в воде

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

Сравните время расслаивания суспензий и роль высокомолекулярного вещества желатина.

Задание 2. Получение и стабилизация эмульсии масла в воде

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

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

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

Задание 3. Получение золей иодида серебра с разноимённым зарядом частиц

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

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

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

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

Результаты заданий 1, 2, 3 обобщите в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Характеристика дисперсных систем

Номер опыта	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы	Метод получения	Стабилизатор	Фактор устойчивости
1						
2						
3 избыток KJ						
3 избыток $AgNO_3$						

Задание 4. Получение золя гидроксида железа (III)

Золь $Fe(OH)_3$ получите по реакции гидролиза хлорида железа(III). Для этого нагрейте в колбе до кипения 20 мл дистиллированной воды и медленно прибавьте 25-30 капель раствора $FeCl_3$, прокипятите 1-2 минуты. Обратите внимание на изменение цвета раствора.

Напишите уравнение гидролиза FeCl_3 в молекулярной, ионно-молекулярной формах.

Схематично представьте коллоидную частицу и мицеллу $\text{Fe}(\text{OH})_3$, графически изобразите её. Отметьте составные части мицеллы, границы возникновения общего термодинамического потенциала и ζ -потенциала.

Задание 5. Коагуляция коллоидного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$

В три пробирки налейте по 1-2 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до помутнения.

Рассмотрите строение двойного электрического слоя и механизм коагуляции золя электролитом.

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

Задание 6. Получение геля кремниевой кислоты

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

Нагрейте содержимое пробирки и наблюдайте образование геля кремниевой кислоты.

Приведите уравнение реакции взаимодействия соляной кислоты с силикатом натрия в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Составьте формулу мицеллы кремниевой кислоты с отрицательным зарядом коллоидных частиц. Отметьте роль концентрации растворов и нагревания при образовании геля. Какие коллоидные системы называют золями, а какие - гелями?

Задание 7. Адсорбция при коагуляции

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

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

Выводы

1. Сформулируйте и запишите причину принципиальной неустойчивости гетерогенных дисперсных систем.
2. Перечислите основные факторы агрегативной устойчивости коллоидных систем.
3. Опишите условия коагуляции коллоидных растворов.

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;

Задание для самостоятельной работы

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

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

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

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

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

Расположите электролиты-коагуляторы в порядке возрастания их порогов коагуляции.

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

а) напишите уравнение полного гидролиза сульфата алюминия;

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

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

Литература: [1 – § 8.7]; [2 – гл. 23, §§ 173, 178-180].

Работа 12. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Цель работы

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

Теоретические сведения

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

Основанием для проведения исследования является наличие аналитического сигнала, т.е. функциональной зависимости того или иного измеряемого свойства вещества от его содержания в анализируемом объекте. В качественном анализе только фиксируется наличие аналитического сигнала, в количественном анализе измеряется его интенсивность.

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

В ходе реакций образуются труднорастворимые соединения, окрашенные комплексные соединения, происходит окисление или восстановление с изменением цвета раствора (табл. 12.1).

Таблица 12.1

Качественные химические реакции обнаружения некоторых катионов и анионов

Ион, вещество	Реактив	Реакция	Наблюдаемое явление
Fe^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$ красная кровяная соль	$3Fe^{2+} + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+$	Синее окрашивание
Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$ жёлтая кровяная соль	$2Fe^{2+} + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]_3 + 6K^+$	Синее окрашивание
Fe^{3+}	NH_4CNS роданид аммония	$Fe^{3+} + 3NH_4CNS \rightarrow Fe(CNS)_3 + 3NH_4^+$	Красное окрашивание
Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	$Ca^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4^+$	Белый осадок
Ba^{2+}	H_2SO_4	$Ba^{2+} + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H^+$	Белый осадок
Cu^{2+}	NH_4OH	$Cu^{2+} + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$	Ярко-синее окрашивание
Pb^{2+}	KJ	$Pb^{2+} + 2KJ \rightarrow PbJ_2\downarrow + 2K^+$	Жёлтый осадок
$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	H_2S	$Ca^{2+}(Sr^{2+}, Ba^{2+}) + H_2S \rightarrow Ca(Sr, Ba)S\downarrow + 2H^+$	Осадок
NH_4^+	NaOH	$NH_4^+ + NaOH \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + H_2O + Na^+$	Выделение аммиака
$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$	Щелочная среда	$Cr^{3+} \rightarrow CrO_4^{2-}$	От зелёной к жёлтой окраске
CO_3^{2-}	HCl	$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$	Выделение газа
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	$SO_4^{2-} + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2Cl^-$	Белый осадок
NO_3^-	Дифениламин	$(C_6H_5)_2-NH \xrightarrow{[O]} (C_6H_4)_2-NH + H_2O$	Синее окрашивание
PO_4^{3-}	Магнезиальная смесь	$PO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH_4^+ \rightarrow Mg NH_4PO_4\downarrow$	Белый осадок

Основной операцией в *титриметрическом анализе* является титрование, которое заключается в прибавлении из бюретки по каплям одного раствора к предварительно точно отмеренному объёму второго раствора. Концентрация одного раствора точно (до 0,0001 моль/л) известна, он называется рабочим, стандартным или титрованным. Второй раствор – исследуемый, его концентрация определяется в ходе анализа (рис. 13.1).

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

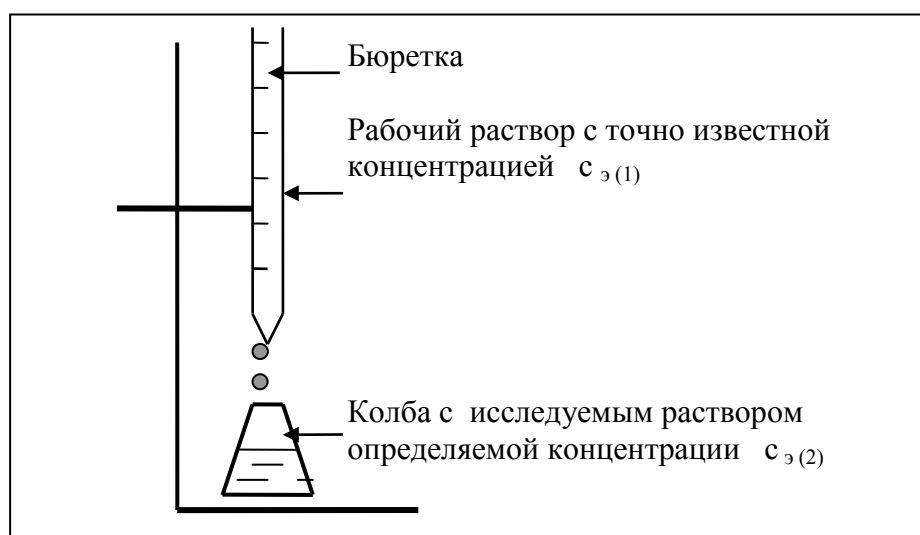


Рис. 12.1. Схема установки для проведения титриметрического анализа

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

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

Для расчёта результата анализа в титриметрии используется основная формула

$$c_{\text{Э}(1)} \cdot V_1 = c_{\text{Э}(2)} \cdot V_2, \quad (12.1)$$

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

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

Молярная концентрация эквивалента

$$c_{\text{Э}} = \frac{m_2}{M_{\text{Э}} \cdot V_{\text{раствора(л)}}}, \text{ моль/л}, \quad (12.2)$$

где m_2 – масса растворённого вещества;

V – объём раствора, л;

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

Коэффициент f равен числу эквивалентов, содержащихся в 1 моль вещества или, что то же самое, обратной величине числа химических связей $M_{\text{Э}} = (M) : (n)$ [см. работу 1, (1.5 – 1.9)].

Например: $M(\text{HCl}) = M_{\text{Э}}(\text{HCl})$; $M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4)$; $M(\text{KOH}) = M_{\text{Э}}(\text{KOH})$;

$M_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{K}_2\text{SO}_4)$; $M_{\text{Э}}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} M(\text{Ba}(\text{OH})_2)$;

$M_{\text{Э}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{6} M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$.

Между молярной концентрацией и молярной концентрацией эквивалента существует соотношение

$$c_{\text{Э}} = n \cdot c_M \quad \text{или} \quad c_{\text{Э}} = \frac{1}{f} \cdot c_M. \quad (12.3)$$

Точка эквивалентности фиксируется с помощью кислотно-основных индикаторов, например фенолфталеина, метилоранжа, окраска которых зависит от рН среды. В основе *метода нейтрализации* лежит реакция $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. В момент окончания титрования число эквивалентов кислоты равно числу эквивалентов щёлочи. В соответствии с (12.1)

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

$$c_{\text{Э}}(\text{кислоты}) \cdot V_{\text{Э}}(\text{кислоты}) = c_{\text{Э}}(\text{щёлочи}) \cdot V_{\text{Э}}(\text{щёлочи}). \quad (12.4)$$

Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и пример решения типовых задач:

- качественные химические реакции обнаружения некоторых катионов и анионов (см. табл. 12.1);
- способы выражения концентрации растворов (массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента);
- сущность титриметрического анализа и расчёт результатов анализа.

Типовые задачи

Задача 12.1. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора NaOH, если на титрование 10 мл его до точки эквивалентности потребовалось 7,8 мл раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Решение. В соответствии с правилом эквивалентности $c_{\text{Э}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c_{\text{Э}}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$,

$$0,1 \text{ моль/л} \cdot 7,8 \text{ мл} = c_{\text{Э}}(\text{NaOH}) \cdot 10 \text{ мл}, \implies$$

$$c_{\text{Э}}(\text{NaOH}) = (0,1 \text{ моль/л} \cdot 7,8 \text{ мл}) : 10 \text{ мл} = 0,078 \text{ моль/л}.$$

Задача 12.2. Вычислите массу серной кислоты, которая содержится в 20 мл раствора, на титрование которого израсходовано 10 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.

Решение. Вычислим молярную концентрацию эквивалента серной кислоты:

$$c_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_{\text{э}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}),$$

$$c_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 20 \text{ мл} = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}, \implies$$

$$c_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,05 \text{ моль/л} \cdot 10 \text{ мл}) : 20 \text{ мл} = 0,025 \text{ моль/л}.$$

Из определения «молярная концентрация эквивалента» следует:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) (\text{л}) \cdot M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4).$$

Молярная масса эквивалента кислоты

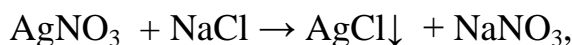
$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} (98 \text{ г/моль}) = 49 \text{ г/моль}.$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025 \text{ моль/л} \cdot 0,02 \text{ л} \cdot 49 \text{ г/моль} = 0,0245 \text{ г}.$$

Задача 12.3. Масса осадка, образующегося при сливании 100 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,1 моль/л и 50 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,2 моль/л, равна ____ грамма(ов)

- о 1) 0,143 о 2) 3,4 о 3) 1,7 о 4) 1,43

Решение. Уравнение реакции, протекающей при сливании растворов



свидетельствует, что в реакцию вступают равные числа моль веществ, для которых:

$$M_{\text{э}} = M \text{ и } c_{\text{э}} = c_{\text{М}}, \implies$$

$$v_{\text{э}}(\text{AgCl}) = v_{\text{э}}(\text{NaCl}) = v_{\text{э}}(\text{AgNO}_3);$$

$$v_{\text{э}}(\text{AgCl}) = 0,1 \text{ л} \cdot 0,1 \text{ моль/л} = 0,01 \text{ моль} \cdot 0,2 \text{ моль/л} = 0,01 \text{ моль}.$$

Масса образовавшегося осадка

$$m(\text{AgCl}) = M_{\text{э}}(\text{AgCl}) \cdot v_{\text{э}}(\text{AgCl});$$

$$m(\text{AgCl}) = 143 \text{ г/моль} \cdot 0,01 \text{ моль} = 1,43 \text{ г}.$$

Задача 12.4. Вычислите объём исходного раствора соляной кислоты плотностью 1,024 г/см³ с массовой долей HCl, равной 5 %, который необходимо взять для приготовления 100 мл раствора HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л.

Решение. В соответствии с (14.2) масса растворённой кислоты составит

$$m(\text{HCl}) = C_{\text{э}} \cdot M_{\text{э}} \cdot V = 0,0500 \text{ моль/л} \cdot 36,5 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,1825 \text{ г}.$$

Следовательно, 0,1825 г HCl должно содержаться в определённом объёме исходной кислоты, концентрация которого выражена в массовых долях:

$$\omega = \frac{m_{\text{растворённого вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100 \% = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} \cdot 100 \%, \quad (12.5)$$

где ω – массовая доля растворённого вещества, %;

m_1 – масса растворителя, г;

m_2 – масса растворённого вещества, г.

Вычислим массу раствора исходной кислоты по (12.5)

$$m_{\text{раствораHCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\omega} \cdot 100\% = \frac{0.11825}{5\%} \cdot 100\% = 3.65 \text{ г.}$$

Объём исходного раствора кислоты находим следующим образом:

$$V_{\text{кислоты}} = \frac{m}{\rho} = \frac{3.65 \text{ г}}{1.024 \text{ г/см}^3} = 3.57 \text{ см}^3 = 3.57 \text{ мл,}$$

где V – объём раствора, мл;
 m – масса раствора, г;
 ρ – плотность раствора, г/см³.

Рабочее задание

Задание 1. Качественные реакции обнаружения ионов

Начертите в рабочей тетради табл. 12.2 и получите вариант задания.

Таблица 12.2

Варианты рабочего задания для проведения качественных реакций обнаружения ионов

Вариант	Обнаружи- ваемый ион	Вещество, содержащее анализируемый ион	Реактив	Аналитический сигнал
1	Fe ²⁺	FeSO ₄	K ₃ [Fe(CN) ₆]	
2	Fe ³⁺	FeCl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	
3	Fe ³⁺	FeCl ₃	NH ₄ CNS	
4	Ca ²⁺	CaCl ₂	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	
5	Ba ²⁺	BaCl ₂	H ₂ SO ₄	
6	Cu ²⁺	CuSO ₄	NH ₄ OH	
7	Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	KJ	
8	NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	NaOH	
9	Cr ³⁺ → Cr ⁶⁺	Cr ₂ (SO ₄) ₃	KOH + Br ₂	
10	CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	HCl	
11	SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	BaCl ₂	
12	NO ₃ ⁻	KNO ₃	(C ₆ H ₅) ₂ -NH + H ⁺	
13	PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	MgCl ₂ + NH ₄ OH	

Для проведения качественных реакций к 1-2 мл раствора вещества, содержащего анализируемый ион, добавьте такой же объём реактива на этот ион.

Отметьте наблюдаемое явление (образование осадков, окрашенных комплексных соединений, окисление или восстановление с изменением цвета раствора, выделение газа и т.д.) – аналитический сигнал.

Каждый студент, выполняющий определённый вариант, записывает уравнение реакции на доске и уточняет вид аналитического сигнала. Все студенты записывают все реакции в рабочую тетрадь, вид аналитического сигнала вносят в табл. 12.2.

Задание 2. Приготовление раствора кислоты

Методы приготовления растворов с точно известной концентрацией:

- растворением в мерной колбе содержимого «фиксанала» (запаянной стеклянной ампулы, содержащей (как правило) точно 0,1000 моль эквивалента вещества);
- из более концентрированного раствора готовят раствор приблизительной концентрации, а его точную концентрацию устанавливают титрованием;
- растворением в мерной колбе, взвешенной на аналитических весах точно рассчитанной навески.

Получите у преподавателя вариант рабочего задания в соответствии с табл. 12.3.

Таблица 12.3

Варианты рабочего задания по приготовлению раствора кислоты

Вариант	Характеристики исходного раствора кислоты			Характеристики приготавливаемого раствора	
	формула	плотность ρ , г/см ³	массовая доля ω , %	объём раствора, мл	молярная концентрация эквивалента
1					0,0350
2					0,0400
3					0,0450
4					0,0500
5					0,0550
6					0,0600

Запишите в рабочую тетрадь вариант рабочего задания, проставив вместо многоточия соответствующие данные.

Приготовить... мл ... кислоты с молярной концентрацией (эквивалента) ... моль/л из исходного раствора плотностью ... г/см³ и массовой долей ... %.

Объём раствора исходной кислоты рассчитайте аналогично задаче 12.4.

Рассчитанный объём кислоты отмерьте мерной пробиркой и вылейте в мерную колбу. Колбу заполните водой точно до метки и тщательно перемешайте. Полученный таким образом раствор будет иметь приблизительно заданную концентрацию.

Задание 2. Установление точной концентрации приготовленного раствора

Начертите в рабочей тетради табл. 12.4 и внесите в неё данные по исходному раствору кислоты.

Таблица 12.4

Данные по приготовлению и определению точной концентрации раствора кислоты

Исходный раствор		Результаты титрования			Концентрация раствора кислоты	
$\omega, \%$	Объём для приготовления раствора $V_{\text{(кислоты), мл}}$	Объём раствора NaOH, взятый для титрования $V_{\text{(щёлочи), мл}}$	Объём раствора HCl, пошедший на титрование $V_{\text{(кислоты), мл}}$	Средний объём раствора HCl, пошедший на титрование $V_{\text{средний (кислоты), мл}}$	по варианту задания	фактически полученная
			V_1			
			V_2			
			V_3			

Бюретку промойте приготовленным раствором кислоты и затем заполните им бюретку доверху. Проследите за тем, чтобы в «носике» бюретки не было пузырьков воздуха. Избыток раствора слейте и установите уровень жидкости в растворе на нулевом делении, чтобы нижняя граница мениска касалась нулевой отметки. При каждом последующем титровании устанавливайте уровень кислоты на любом целом делении бюретки.

Пипетку дважды промойте рабочим раствором NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л, отберите 10 мл его, перенесите в чистую колбу для титрования и добавьте 3-4 капли фенолфталеина.

Затем по каплям, постоянно перемешивая раствор NaOH, приливайте кислоту из бюретки в колбу до исчезновения розовой окраски. В этот момент среда становится нейтральной, так как количество кислоты эквивалентно количеству щёлочи. Сделайте отсчёт по бюретке и запишите в табл. 12.4 объём кислоты, пошедший на титрование.

Оттитрованный раствор вылейте, колбу промойте водой, и все операции титрования повторите с тем же раствором кислоты, отмерив пипеткой ещё точно 10 мл. Если при повторном титровании разность в объёме кислоты, пошедшей на титрование, не превышает 0,1 мл, то для расчёта $V_{\text{средний (кислоты)}}$ возьмите среднее арифметическое двух значений. При большем расхождении титрование проведите ещё раз.

Точную концентрацию кислоты (четыре знака после запятой) рассчитайте по формуле, аналогичной (13.3):

$$C_{\text{э}}(\text{кислоты}) \cdot V_{\text{средний}}(\text{кислоты}) = C_{\text{э}}(\text{щёлочи}) \cdot V_{\text{щёлочи}},$$

где $C_{\text{э}}(\text{кислоты})$ – определяемая в анализе молярная концентрация эквивалента раствора кислоты, моль/л;

$V_{\text{средний}}(\text{кислоты})$ – средний объём раствора кислоты, пошедший на титрование, мл;

$C_{\text{э}}(\text{щёлочи})$ – молярная концентрация эквивалента рабочего раствора щелочи, равная 0,0500 моль/л;

$V_{\text{щёлочи}}$ – объём раствора щёлочи, взятый для титрования, 10 мл.

Результаты расчёта внесите в табл. 12.4.

Выводы

1. Сформулируйте и запишите в чём отличие качественного и количественного химического анализа.

2. Каким методом вы пользовались, чтобы приготовить раствор с точно известной концентрацией?

3. Сформулируйте суть титриметрического метода анализа.

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. Для приготовления 700 г раствора с массовой долей иодида калия 5 % необходимо растворить _____ граммов соли

- о 1) 84 о 2) 50 о 3) 35 о 4) 65

Правильность ответа подтвердите расчётом.

2. Молярная концентрация эквивалента раствора сульфата натрия, в 50 мл раствора которого содержится 7,1 г данной соли, равна _____ моль/л

- о 1) 0,2 о 2) 2,0 о 3) 0,1 о 4) 1,0

Правильность ответа подтвердите расчётом.

3. Для нейтрализации 40 мл раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л требуется раствор, содержащий _____ моль гидроксида натрия

- о 1) 0,01 о 2) 0,02 о 3) 0,04 о 4) 0,05

Правильность ответа подтвердите расчётом.

4. Объём раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,1 моль/л, необходимый для осаждения карбонат-ионов из 200 мл раствора карбоната кальция с молярной концентрацией 0,15 моль/л, равен _____ миллилитрам

- о 1) 200 о 2) 100 о 3) 150 о 4) 300

Правильность ответа подтвердите расчётом.

5. Объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,2 моль/л, необходимый для нейтрализации 40 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0.15 моль/л, равен ____ миллилитрам

- о 1) 30 о 2) 15 о 3) 45 о 4) 60

Правильность ответа подтвердите расчётом.

6. При разбавлении 0,5 М раствора соляной кислоты в пять раз рН будет иметь значение, равное ...

- о 1) 1 о 2) 10 о 3) 12 о 4) 5

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Литература: [1– §§ 4.1, 16.1, 16.2]; [2– гл. 12, §§ 75, 76].

Работа 13. СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ПОЛИМЕРОВ)

Цель работы

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

Теоретические сведения

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

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

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

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

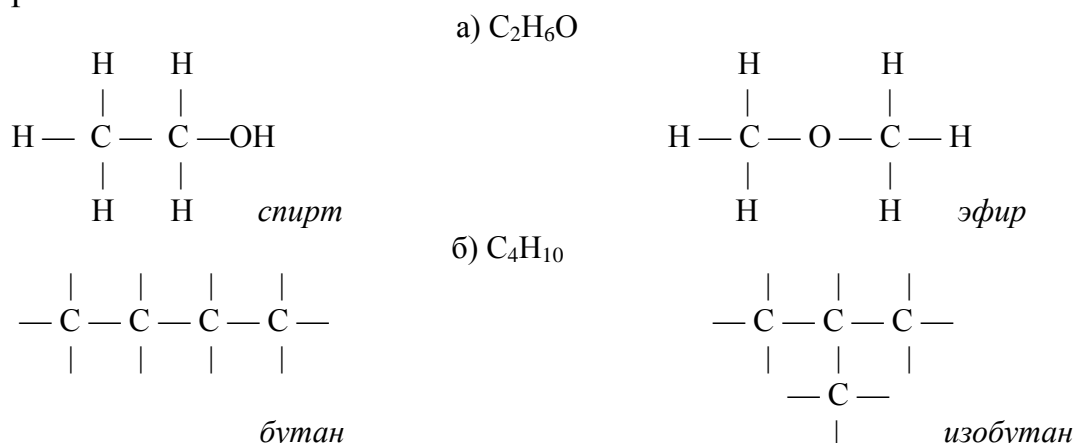
Фундаментальная теория органической химии – *теория химического строения А.М. Бутлерова*, сущность которой заключается в следующем.

1. Все химические соединения имеют определенный порядок связи атомов в молекуле, т.е. строение. Атомы соединены друг с другом химическими

связями в соответствии с их валентностью. Углерод в органических соединениях практически всегда четырехвалентен.

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

Например:



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

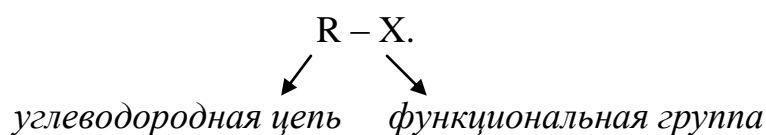
4. Химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомов молекулы. При этом наиболее сильное влияние атомов наблюдается в том случае, если они связаны непосредственно. Теория химического строения А.М. Бутлерова позволила не только систематизировать накопленный многими исследователями материал, но и понять тесную связь между строением и свойствами вещества, целенаправленно проводить синтез новых веществ и предвидеть результаты многих проводимых исследований.

По *строению основной цепи* органические соединения делятся на ряды (рис. 13.1):

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

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

Молекула органического соединения может быть представлена двумя фрагментами:



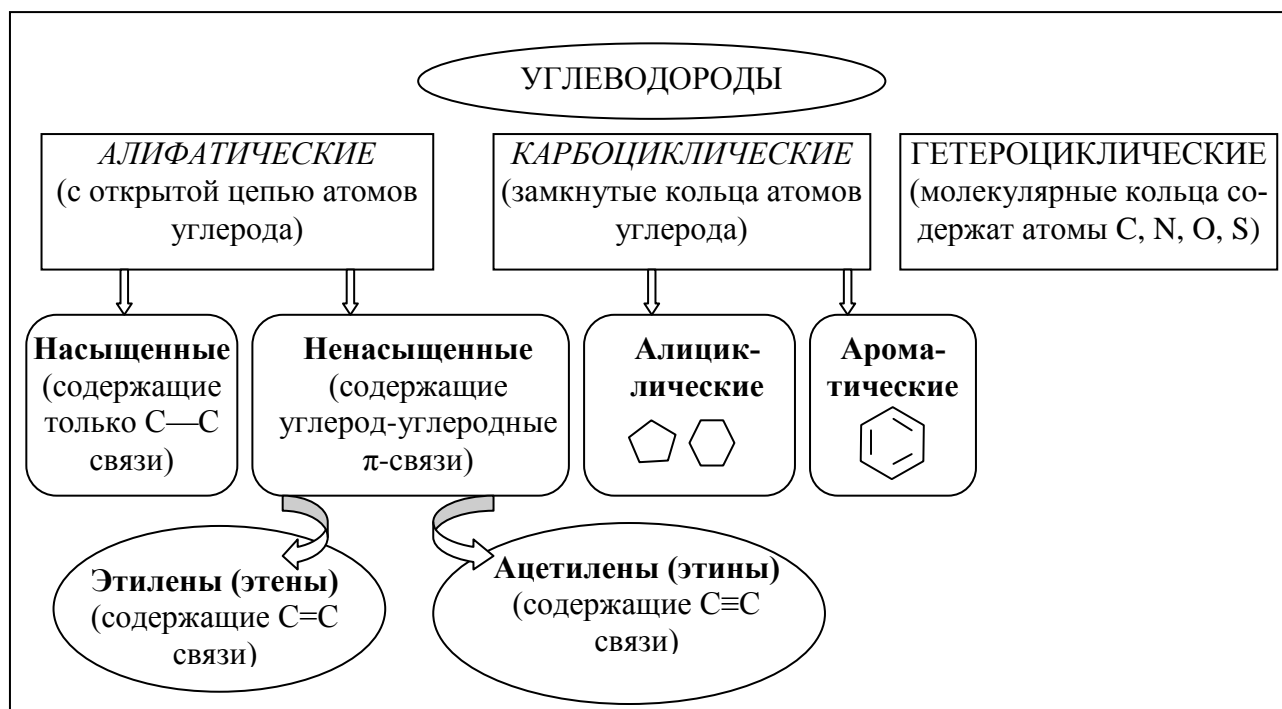


Рис. 13.1. Классификация органических соединений по строению основной цепи

Важнейшие классы органических соединений представлены в табл. 13.1.

Таблица 13.1

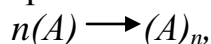
Классы органических соединений

Классы органических соединений	Функциональные группа	Примеры соединений
Углеводороды	$R - H$	$CH_3 - CH_3$ <i>этан</i>
Галогенопроизводные	$R - Hal$	$CH_2 = CH - Cl$ <i>винилхлорид</i>
Спирты	$R - OH$	$C_2H_5 - OH$ <i>этиловый спирт</i>
Альдегиды	$R - C OH$	$CH_3 - COH$ <i>ацетальдегид</i>
Карбоновые кислоты	$R - COOH$	$CH_3 - COOH$ <i>уксусная кислота</i>
Нитросоединения	$R - NO_2$	$C_6H_5 - NO_2$ <i>нитробензол</i>
Амины	$R - NH_2$	$CH_3 - NH_2$ <i>метиламин</i>
Металлорганические соединения	$R - Me$	$(C_2H_5)_4 Pb$ <i>тетраэтилсвинец</i>

Соединения определенного гомологического ряда и класса характеризуются типичными химическими свойствами.

Для углерода также характерно образование бесконечно длинных цепей, что приводит к возникновению высокомолекулярных соединений (полимеров).

Полимеры – это высокомолекулярные вещества, макромолекулы которых состоят из огромного количества структурных звеньев, соединяющихся друг с другом посредством ковалентных связей. Схематично реакцию полимеризации можно представить следующим образом:

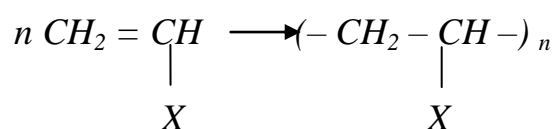


где A – молекула исходного мономера;

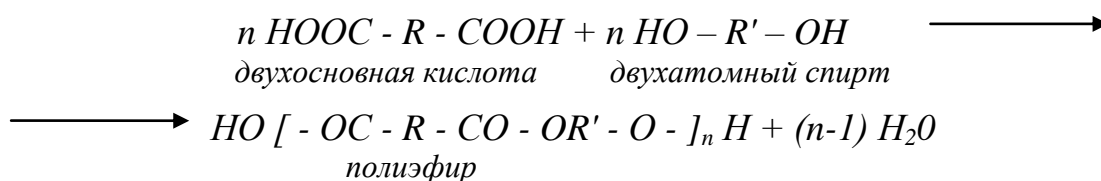
$(A)_n$ – макромолекула, состоящая из n мономерных звеньев;

n – степень полимеризации.

В зависимости от метода получения полимеры можно разделить на полимеризационные и поликонденсационные. *Полимеризационные* полимеры получают из ненасыщенных углеводородов, содержащих двойные связи:



Поликонденсационные полимеры получают по реакции поликонденсации низкомолекулярных веществ, имеющих не менее двух функциональных групп. При этом наряду с полимером образуются побочные низкомолекулярные вещества:



Полимеры с макромолекулами линейного или разветвленного строения, способные многократно размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении, называются *термопластичными*. Они растворяются в органических растворителях. Полимеры, необратимо меняющие свойства при нагревании, называется *термореактивными*.

В табл. 13.2 приведены наиболее распространенные полимеры.

Таблица 13.2

Схемы реакций получения некоторых полимеров

Название полимера	Реакция получения полимера
<i>Полимеры, получаемые методом полимеризации</i>	
Полиэтилен	$n \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow (- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ <i>этилен</i>
Политетрафторэтилен (фторопласт, тефлон)	$n \text{CF}_2 = \text{CF}_2 \longrightarrow (- \text{CF}_2 - \text{CF}_2 -)_n$ <i>тетрафторэтилен</i>

Название полимера	Реакция получения полимера
Полипропилен	$n \text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>пропилен</i>
Поливинилхлорид	$n \text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>винилхлорид</i>
Полистирол	$n \text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>винилбензол</i>
Поливинилацетат	$n \text{CH}_2 = \underset{\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>метиловый эфир метакриловой кислоты</i>
Полиакрилонитрил	$n \text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \right)_n$ <i>акрилонитрил</i>
Полиметилметакрилат (оргстекло)	$n \text{CH}_2 = \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} \rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} - \right)_n$ <i>метилметакрилат</i>
Полибутадиен	$n \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow$ <i>бутадиен - 1,3</i> $\rightarrow \left(-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \right)_n$

Название полимера	Реакция получения полимера
<i>Полимеры, получаемые методом поликонденсации</i>	
Фенолформальдегидная смола	$n\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + n\text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_2) \right]_n + n\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;"><i>фенол формальдегид</i></p>
Капрон	$n \text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH} \longrightarrow \left[- (\text{CH}_2)_5 - \text{CO} - \text{NH} - \right]_n + n\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;"><i>аминокапроновая кислота</i></p>

Подготовка к работе

Изучите следующие теоретические вопросы:

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

Рабочее задание

Задание 1. Получение углеводородов простой перегонкой нефти

(опыт выполняется демонстрационно)

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

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

В перегонную колбу дистилляционной установки (рис. 13.2.) налейте до половины её объёма нефти, бросьте несколько керамических кусочков (для равномерного кипения), плотно закройте колбу пробкой с термометром (шка-

ла до 350 °С), проверьте плотность соединения частей установки. Затем пустите воду в рубашку охлаждения холодильника и включите колбонагреватель.

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

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

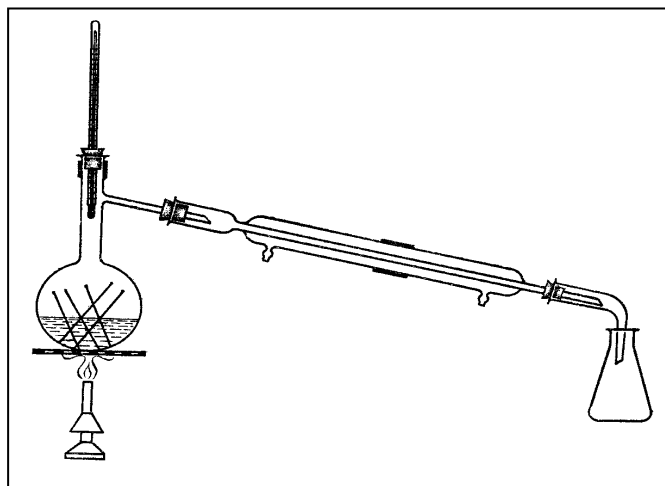


Рис. 13.2. Установка для простой перегонки

Отберите следующие *фракции дистиллята*:

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

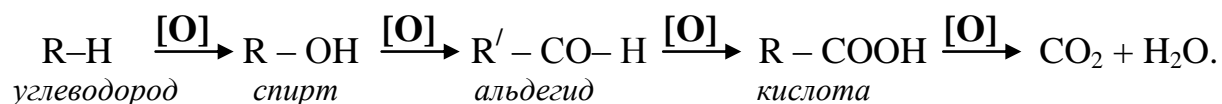
Укажите состав нефти (объёмные проценты фракций) и назначение полученных при перегонке продуктов.

Задание 2. Окисление органических соединений

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

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

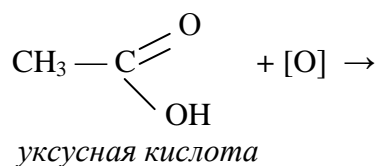
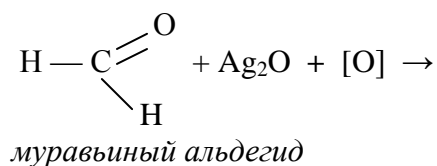
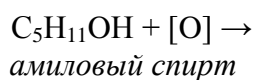
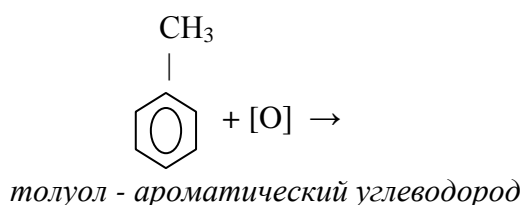
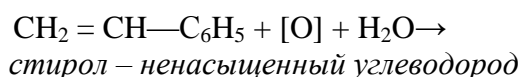
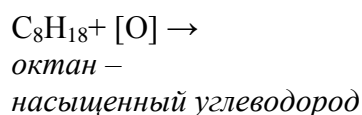
Общую схему окисления углеводородов можно представить в следующем виде (где [O] – окислитель):



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

Добавьте к октану, стиrolу, толуолу и уксусной кислоте раствор KMnO_4 , к изоамиловому спирту – раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, к формальдегиду – раствор Ag_2O в NH_4OH . В пробирки с толуолом и спиртом прибавьте по несколько капель концентрированной серной кислоты для усиления окислительных свойств KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

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



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

Задание 3. Получение высокомолекулярных соединений (полимеров)

Феноло-формальдегидный полимер получают реакцией поликонденсации фенола с формальдегидом.

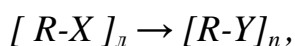
В круглодонную колбу поместите 4 г кристаллического фенола и 10 мл концентрированного раствора аммиака, а затем прилейте 3 мл 40-процентного раствора формальдегида. К колбе присоедините обратный холодильник и нагревайте смесь на плитке с закрытым обогревом в течение 20 мин. По мере нагревания жидкость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

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

Задание 4. Химические свойства полимеров

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

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



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

Типичным примером таких реакций являются реакции отверждения термопластичных полимеров за счет взаимодействия функциональных групп их молекул, например превращение резолы в резит при получении фенолформальдегидной смолы. «Сшивание» макромолекул может быть достигнуто с помощью отвердителей – веществ, вступающих в реакцию с функциональными группами макромолекул. Например, макромолекулы полиизопрена объединяются с помощью серы в новые макромолекулы сетчатой структуры за счет разрыва π -связей (рис. 13.3). Этот процесс называется вулканизацией.

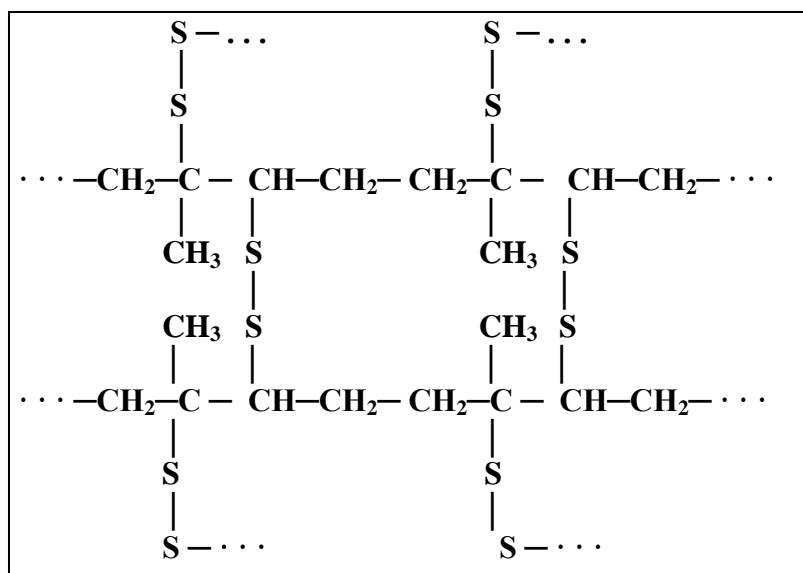


Рис. 13.3. Схема строения вулканизированного полиизопрена

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

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

а) Реакция каучуков

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

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

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

б) Демполимеризация полиметилметакрилата

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

Соберите установку, изображенную на рис. 13.4.

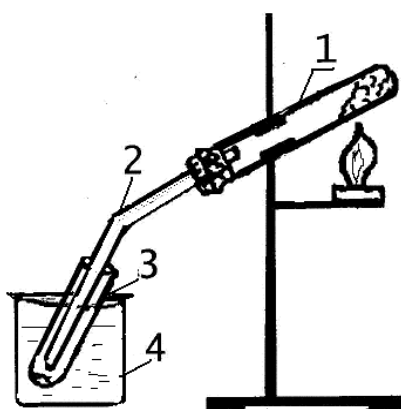


Рис. 13.4. Установка для получения метилметакрилата:
1 – реакционная пробирка; 2 – газоотводная трубка;
3 – пробирка-приемник; 4 – стакан с водой и льдом

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

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

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

Выводы

1. Опишите природные источники углеводородов, основной метод переработки нефти и использование получаемых при этом продуктов.
2. Напишите, какая реакция практически всех органических соединений является важнейшей, укажите ее значение и практическое применение.
3. Запишите основные методы получения высокомолекулярных соединений и укажите их принципиальные различия.
4. Сформулируйте и запишите понятие типичных реакций полимеров, укажите их значение и практическое использование.

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. Представьте структурные формулы изомеров и ближайших гомологов соединения с валовой формулой C_8H_{18} (октан).
2. Какие продукты могут образоваться при крекинге (термическом разложении) пентана (C_5H_{12})?
3. Представьте схему последовательного окисления метана (CH_4) и назовите образующиеся при этом вещества.
4. Напишите уравнения реакций полимеризации пропилена, бутадиена-1,3 и сополимеризации стирола и этилена.
5. Приведите уравнения реакций образования полиэфиров и полиолеидов. К какому классу относятся белки, целлюлоза, крахмал и какие низкомолекулярные вещества являются их мономерами?
6. Какие реакции полимеров называются макрореакциями? К какому типу реакций относится вулканизация каучука и каково ее назначение? Иллюстрируйте ответ соответствующими реакциями.
7. Напишите уравнение реакций образования бутадиенового каучука, сульфирования полистирола и гидролиза полиметилметакрилата. Укажите тип реакций.

Типовые задания для тестирования

1. Молекулярная масса полимера имеет ____ значение
 - о 1) строго определенное
 - о 2) среднестатистическое
 - о 3) размытое в интервале нескольких тысяч
 - о 4) разное

2. Структурное звено $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH—}}$ содержится в молекулах _____

- о 1) полиэтилена о 2) полиуретана о 3) полипропилена о 4) полистирола

3. Разветвленные и сетчатые полимеры образуются при полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных веществ, имеющих _____

- о 1) две функциональные группы
о 2) три и более функциональных групп
о 3) одну функциональную группу
о 4) различное число функциональных групп

4. Ионная полимеризация происходит через стадию образования активных центров, в качестве которых выступают _____

- о 1) катионы и радикалы о 2) катионы и анионы
о 3) активные молекулярные анионы о 4) радикалы и анионы

5. Полимер, являющийся основой ацетатного щелка, получают _____

- о 1) взаимодействием целлюлозы с уксусным ангидридом
о 2) взаимодействием крахмала с уксусной кислотой
о 3) полимеризацией винилацетата
о 4) поликонденсацией глюкозы в растворе уксусной кислоты

6. При нагревании белков в водных растворах кислот и щелочей происходит их _____

- о 1) денатурация о 2) конденсация о 3) гидролиз о 4) коагуляция

Литература: [1: §§13.1-13.3; 14.1- 14.4]; [2- гл. 22, §§ 152-156;].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы лабораторного практикума по химии предоставляют возможность студенту накопить познавательные и прикладные знания, которые найдут применение в их будущей профессиональной деятельности, позволят ответить на вопросы о возможности использования изученных ими веществ в будущей профессии.

Выполнение лабораторных работ развивает у студентов навыки самостоятельного, логического мышления и способность интегрировать полученные знания применительно к решению конкретных задач профессиональной деятельности.

Библиографический список

1. Коровин, Н. В. Общая химия [Текст] / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник [Текст] / под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 16-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт ; Высшее образование, 2010. – 886 с. – (Основы наук).
3. Растворы. Дисперсные системы [Текст]: метод. указан. к внеаудиторн. самост. работе для студ. 1-го курса всех специальностей / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: О.Р. Сергуткина, Л.Г. Барсукова, О.Б. Кукина. – Воронеж, 2008. – 32 с.
4. Энергетика химических процессов. Электрохимические процессы [Текст]: метод. указан. к внеаудиторн. самост. работе для студ. 1-го курса всех специальностей / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: Г.Г. Кривнева, Л.Г. Барсукова, Г.Ю. Вострикова. – Воронеж, 2008. – 39 с.
5. Основные понятия и законы химии. Классы неорганических соединений [Текст]: метод. указан. к внеаудиторн. самост. работе для студ. 1-го курса всех специальностей / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: О.В. Артамонова, Л.Г. Барсукова. – Воронеж, 2008. – 31 с.

Учебное издание

Сергуткина Октябрина Романовна, Артамонова Ольга Владимировна,
Барсукова Лариса Георгиевна, Кривнева Галина Георгиевна,
Кукина Ольга Борисовна, Рудаков Олег Борисович

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

*Учебное пособие
для бакалавров, обучающихся по всем направлениям*

Редактор Н.Н. Аграновская

Подписано в печать 26. 01. 2011. Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 6,8
Усл.-печ. л. 6,9 Бумага писчая. Тираж 500 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