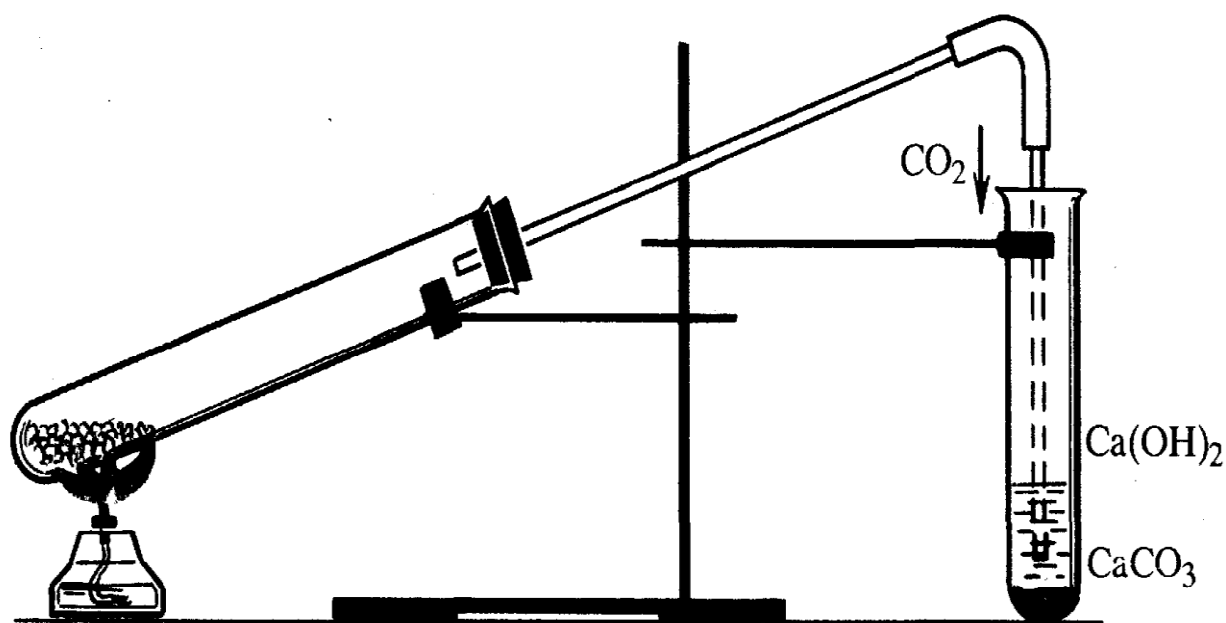




Т.В. КОСТЫРИНА, Т.П. СТОРОЖЕНКО, В.А. ВОЛЫНКИН

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Краснодар
2015

Министерство образования и науки Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОБЩАЯ ХИМИЯ
Лабораторный практикум

Краснодар
2015

УДК 54(076.5)

ББК 24.1

К 726

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор

Т.Н. Боковинова

Доктор химических наук, профессор

В.Д. Стрелков

Костырина, Т.В., Стороженко, Т.П., Волынкин, В.А.

К 726 Общая химия: Лабораторный практикум / Т.В. Костырина, Т.П. Стороженко, В.А. Волынкин. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2015. – 113 с.

Лабораторный практикум содержит указания к выполнению лабораторных работ части 1-го курса «Неорганическая химия». Выполнение лабораторных работ позволит студентам закрепить знания о применении количественных соотношений в химии, возможности протекания химических процессов, равновесий в водных растворах, свойствах неорганических соединений и их зависимости от электронной конфигурации атомов.

Адресуется студентам 1-го курса ОДО, обучающимся по направлению 04.03.01 Химия.

УДК 54(076.5)

ББК 24.1

© Кубанский государственный
университет, 2015

© Костырина Т.В., Стороженко
Т.П., Волынкин В.А., 2015

The true worth of an experimenter consists in his pursuing not only what he seeks in his experiment, but also what he did not seek.

Claude Bernard

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Общие сведения

1. До начала занятия необходимо внимательно ознакомиться с темой работы, используя методические пособия, учебник и конспект лекций. Каждая химическая операция требует осторожности и внимания экспериментатора, так как даже самый безобидный опыт может повлечь тяжелые последствия при необдуманном его выполнении. Работа в лаборатории только тогда продуктивна, когда выполняется сознательно, с пониманием теоретического её содержания.

2. Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе следует заносить в **рабочий журнал**, являющийся документом, отражающим всю работу студента. Записи в журнале производят лаконично, аккуратно, **непосредственно после проведения опыта. Категорически запрещается иметь черновики.** Необходимо аккуратная зарисовка применяемых приборов или их схемы. **Все** расчеты должны производиться в журнале.

3. В химической лаборатории следует работать в халате. В лаборатории запрещается снимать и развешивать верхнюю одежду, громко разговаривать, принимать пищу, включать и выключать рубильники и трогать приборы, не относящиеся к данной работе.

4. Рабочее место надо содержать в чистоте, не загромождая его предметами, не относящимися к данной работе. Реактивы, пролитые и рассыпанные на столе или на полу, следует тотчас же убрать и нейтрализовать.

5. Лишние книги и тетради не должны находиться на рабочем столе. Портфели, сумки и другие вещи необходимо помещать

в специально отведенные места в лаборатории.

6. Методические пособия, необходимые для работы, рабочий журнал следует оберегать от попадания на них воды кислот, щелочей и других химических реактивов.

7. Реактивы, предназначенные для общего пользования, нельзя уносить на свое рабочее место. Чтобы не спутать пипетки, применяемые для взятия реактивов, и пробки от склянок, после взятия требуемого количества реактива следует немедленно возвращать их на место. Прежде чем отойти от полки с реактивами, убедитесь в том, что реактив поставлен на свое место. Сухие реактивы берут чистым микрошпателем или специальной ложечкой.

8. Если реактив взят в избытке или полностью не израсходован, воспрещается выливать или высыпать его обратно в склянку с реактивом.

9. После использования реактивов, содержащих редкие и драгоценные металлы, их следует выливать в специальные банки.

10. Воспрещается выполнять опыты, не относящиеся к данной работе, без разрешения преподавателя.

11. Звуковые сигналы мобильных телефонов во время занятий должны быть **отключены**.

12. Разговаривать в лаборатории разрешается только тихо, если нужно обратиться к преподавателю, лаборанту или товарищу, находящемуся далеко, следует к нему подойти.

По окончании работы следует убрать свое рабочее место, выключить электронагревательные приборы, закрыть воду, выключить вытяжку. Рабочее место следует сдать дежурным из числа студентов. Дежурные по окончании работы группы сдают рабочие места лаборанту.

Техника безопасности и меры предосторожности

1. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, разрешается проводить только в вытяжном шкафу, дверцы которого должны быть опущены на треть. В случае прекращения работы вентиляционных установок опыты в вытяжных шкафах должны быть немедленно прекращены.

2. Запрещается производить опыты со всевозможными взрывчатыми и огнеопасными смесями. Опыты с малыми количествами (1 – 2 мл) легко воспламеняющихся веществ (например, со спиртовыми растворами) проводят только вдали от огня.

3. При нагревании и кипячении растворов в пробирке необходимо пользоваться держателями и следить за тем, чтобы отверстие пробирки не было обращено в сторону самого работающего или соседа по рабочему столу.

4. Не следует наклоняться над сосудом, в котором происходит нагревание или кипячение жидкости во избежание попадания жидкости в лицо и глаза.

5. При необходимости определить запах паров или выделяющегося газа не вдыхать их непосредственно из рабочего сосуда, а легким движением руки направить газы к себе и осторожно вдохнуть.

6. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной) и щелочей следует небольшими порциями вливать **кислоту (или щелочь) в воду**, а не наоборот, непрерывно перемешивая раствор.

7. Если склянка с легко воспламеняющейся жидкостью опрокинется или разобьется, следует тотчас же выключить все находящиеся вблизи горелки, засыпать разлитую жидкость песком, собрать его и перенести в предназначенный для этого железный ящик.

8. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, проводить только в вытяжном шкафу, дверцы которого должны быть опущены на треть.

9. В случае прекращения работы вентиляционных установок все опыты в вытяжных шкафах должны быть прекращены.

Оказание первой медицинской помощи пострадавшим

1. При воспламенении горючей жидкости на одежде работающего необходимо немедленно погасить пламя на пострадавшем, завернув его в асбестовое или шерстяное одеяло, которое должно находиться в лаборатории на доступном и известном месте.

2. При попадании концентрированного раствора кислоты на кожу промойте место ожога струей воды в течение нескольких минут (если кислота серная, необходимо сначала протереть место ожога сухой тканью). После этого можно либо промыть обожженное место 2–3 % раствором соды, либо вымыть с мылом.

3. При ожоге концентрированными растворами щелочей промойте обожженное место струей воды до тех пор, пока кожа не будет казаться скользкой, после чего промойте 1 % раствором уксусной кислоты и снова водой.

4. При термическом ожоге охладите пораженное место, для чего поместите его под струю холодной воды. После охлаждения смажьте мазью от ожогов.

5. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратитесь к врачу.

6. При попадании раствора любого реактива в глаз немедленно промойте его большим количеством воды, после чего сразу же обратитесь к врачу.

7. При отравлении газообразными веществами (сероводородом, хлором, парами брома) выйдите (выведите пострадавшего) на свежий воздух, а затем обратитесь к врачу.

8. При отравлении сероводородом, хлором, парами брома, оксидом углерода (II) пострадавшего надо вывести на свежий воздух, а затем направить к врачу.

Требования к отчету по работе

 Отчет о работе оформляется в лабораторном журнале и включает:

- дату выполнения работы, её номер и название, номера и названия опытов;
- этапы выполнения опытов;
- изображение прибора или схемы установки, используемой в работе;
- расчетные формулы и расчеты;
- уравнения всех химических реакций;
- подробное описание наблюдаемых явлений, результаты опытов;

- комментарии и выводы, включая ответы на вопросы данного практикума.

Этапы выполнения УИРС

- Анализ учебной и научной литературы.
- Постановка проблемы, построение гипотезы.
- Составление плана проведения эксперимента.
- Осуществление эксперимента.
- Оформление результатов эксперимента.
- Обсуждение результатов, сравнение с литературными данными.
- Формулирование выводов.
- Определение практического применения результатов исследования.

Рекомендации к отработке умений решать типовые задачи

1. Подберите из сборника задач или составьте самостоятельно систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов по изучаемой теме.
2. Подберите из сборников задач или составьте самостоятельно комбинированные задачи по материалам изучаемой темы и ранее изученных тем.
3. Решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

Критерии оценки решения качественных и экспериментальных задач

1. Каждое новое предложение, новая мысль, нестандартный ход решения получают наивысшую оценку.
2. Число обнаруженных и сформулированных проблем.
3. Число решений (правильных, близких к правильным и даже неправильных, но оригинальных) заданной проблемы, число подходов к решению.
4. Перечисление факторов, влияющих на процесс, свойств веществ, ответственных за его поведение в описываемом явлении.

5. Многосторонность подхода к решению задачи, многоаспектность обсуждения проблемы. Например, по числу привлекаемых для решения учений, теорий химии, многоуровневость рассмотрения объекта, число междисциплинарных связей.

6. Соблюдение внутренней логики науки (например, последовательность в соответствии с элементами системы: состав – строение – свойства).

7. Осуществление систематизации и классификации предлагаемых данных.

8. Расположение признаков, факторов или свойств в порядке понижения их значимости, ответственности за прохождение процесса и т.п.

9. Обнаружение наибольшего числа признаков общности у, казалось бы, ничего общего не имеющих объектов, и, наоборот, признаков различия у близких по некоторым показателям объектов.

10. Число критических замечаний, число выявленных недостатков, ошибок и т.п.

11. Качество научной речи (точность использования терминов, их число).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, РЕАКТИВЫ, НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Цель работы. Изучение основных правил и приемов работы в химической лаборатории.

Задачи:

1. Усвоить принципы обращения с химическими реактивами и основы работы в лаборатории: правила взвешивания, приёмы нагревания и охлаждения реакционных сосудов, правила сборки приборов, общие приемы работы с газообразными веществами.
2. Знать назначение различных видов химической посуды.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

1. Химическая посуда

При выполнении опытов и синтезов в практикуме используется стеклянная и фарфоровая (керамическая) химическая посуда разного назначения.

Стеклянная химическая посуда

Химическая посуда тонко- и толстостенная изготавливается из стекла разных марок. Посуда из толстого стекла не выдерживает нагрева, нагревать можно только тонкостенную посуду, термостойкость которой зависит от состава стекла (рис. 1).

Из тонкого стекла изготавливают как относительно простые изделия (пробирки, химические стаканы, колбы, бюксы, часовые стекла, воронки, переходники, тройники и т.д.), так и приборы сложной конфигурации (колбы и пробирки Вюрца, реторты, водяные холодильники, дефлегматоры, приборы для перегонки, аллонжи, «пауки», промывалки, осушительные колонки, U-образные трубки, хлоркальциевые трубки и т.д.).

Пробирки химические используют обычно для проведения в них качественных реакций. Пробирки размещают в специальном штативе.

Стаканы химические 2 — для приготовления растворов и проведения химических реакций как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Колбы плоскодонные 3 — для приготовления и хранения растворов.

Колбы конические (Эрленмейера) 4 — как правило, в аналитической практике при титровании.

Колбы круглодонные (например, 5) наиболее часто используют при проведении синтезов. Колбы могут изготавливаться с коротким и длинным горлом, одно-, двух- (6), трехгорлыми (7) и т.д.

Колба Кляйзена 8 используется в качестве перегонной колбы и приемника при перегонке жидкостей.

Колбы Вюрца 9, 10 используются в качестве перегонной (с изогнутым отводом 9) или реакционной колбы (с прямым коротким отводом 10).

Пробирки Вюрца 11, 12 используются для микроперегонки (с изогнутым отводом) и в качестве реактора в микросинтезе (с прямым коротким отводом).

Реторты 13 используются при прокаливании веществ с одновременной отгонкой продуктов разложения.

Переходники 14 и тройники 15 служат для соединения резиновых шлангов.

Бюксы 16 применяются для взвешивания агрессивных веществ и хранения небольших количеств реагентов.

Часовые стекла 17 универсальны. Ими накрывают химические стаканы при проведении синтезов, на них высыпают полученное при синтезе вещество для высушивания на воздухе, используют в качестве тары при взвешивании небольших количеств неагрессивных веществ.

Чашка Петри 18 может быть использована для высушивания на воздухе или в эксикаторе веществ и фильтров с осадками.

Воронки химические 19 предназначены для переливания жидкостей.

Воронки с широким горлом 20 используются для загрузки сыпучих веществ.

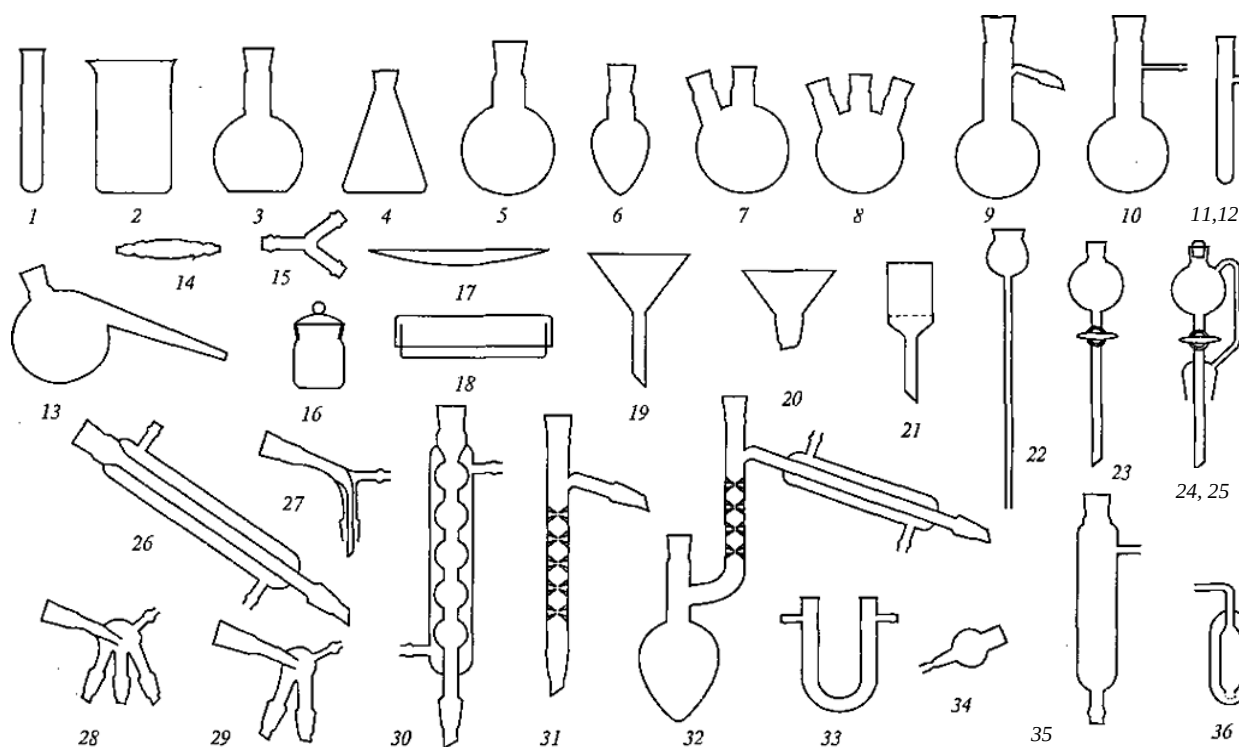


Рис. 1. Стекло́нная химическая посуда: 1 — пробирка; 2 — стакан химический; 3 — колба плоскодонная; 4 — колба коническая (Эрленмейера); 5 — колба круглодонная; 6 — колба Кляйзена; 7 — колба двугорлая; 8 — колба трехгорлая; 9, 10 — колбы Вюрца; 11, 12 — пробирки Вюрца; 13 — реторта; 14 — переходник; 15 — тройник; 16 — бюкс; 17 — часовое стекло; 18 — чашка Петри; 19 — воронка химическая; 20 — воронка для сыпучих веществ; 21 — воронка со стеклянным фильтрующим дном; 22 — воронка длинная; 23, 24 — капельные воронки; 25 — воронка делительная; 26 — холодильник Либиха; 27 — аллонж; 28, 29 — «пауки»; 30 — холодильник шариковый; 31 — дефлегматор; 32 — прибор для перегонки; 33 — U-образная трубка; 34 — хлоркальциевая трубка; 35 — колонка осушительная; 36 — промывалка Мюнке.

Воронки со стеклянным фильтрующим дном (фильтры Шотта) 21 — для фильтрования под пониженным давлением. Для краткости их еще называют «стеклянным пористым фильтром», или просто «стеклянным фильтром».

Воронки длинные 22 используются в опытах по получению водорода.

Капельные воронки 23, 24 — для дозируемой, по каплям, подачи реагентов в реакционную смесь. Для выравнивания давлений в реакционной колбе и в капельной воронке 24 пространство

над краном воронки соединяется трубкой с пространством под краном. Воронка в этом случае закрывается сверху пробкой.

Воронки делительные 25 служат для разделения несмешивающихся жидкостей.

Холодильник Либиха 26 с прямой внутренней трубкой в зависимости от расположения в приборе может выполнять функции как прямого или прямоточного холодильника (пар поступает с одной стороны холодильника, а жидкость вытекает с другой), так и обратного холодильника (жидкость стекает обратно в колбу).

Шариковый водяной холодильник 30 используется только в качестве обратного холодильника.

Дефлегматоры 31 используются в качестве насадок при фракционной перегонке жидкостей.

Приборы для перегонки 32 — комбинированные, объединяющие перегонную колбу (Кляйзена), дефлегматор и холодильник.

Аллонж 27 — переход между холодильником и приемником. К аллонжу присоединяется хлоркальциевая трубка, при перегонке в вакууме — водоструйный насос.

«Пауки» 28, 29 — аллонжи с несколькими выходами для одновременного присоединения нескольких приемников.

Хлоркальциевые трубки 34 служат для изоляции реакционной смеси от воздействия атмосферной влаги и углекислого газа, заполняются твердым поглотителем, как и осушительные колонки.

Осушительные колонки 35 и *U-образные трубки 33* предназначены для осушки газов и очистки от примесей с помощью твердого реагента.

Промывалки Мюнке 36 — склянки для очистки газов от примесей жидким поглотителем. Для заполнения промывалок служит тонкая воронка (воронка Мюнке).

Для изготовления жаростойкой и химически устойчивой посуды используют специальное стекло с повышенным содержанием диоксида кремния. Из такого стекла делают химические стаканы, колбы, реторты, пробирки и другую посуду. В этом случае на изделии ставится специальное клеймо. Круглодонная посуда

выдерживает прямой нагрев, тогда как плоскодонную посуду можно нагревать только через асбестовую сетку или стеклокерамическую пластину.

Особо термостойкие изделия (стаканы, реторты, пробирки) изготавливают из «пирексового» или кварцевого стекла. Тонкое кварцевое стекло вследствие очень низкого коэффициента термического расширения выдерживает резкое охлаждение (даже водой!) с любой температуры.

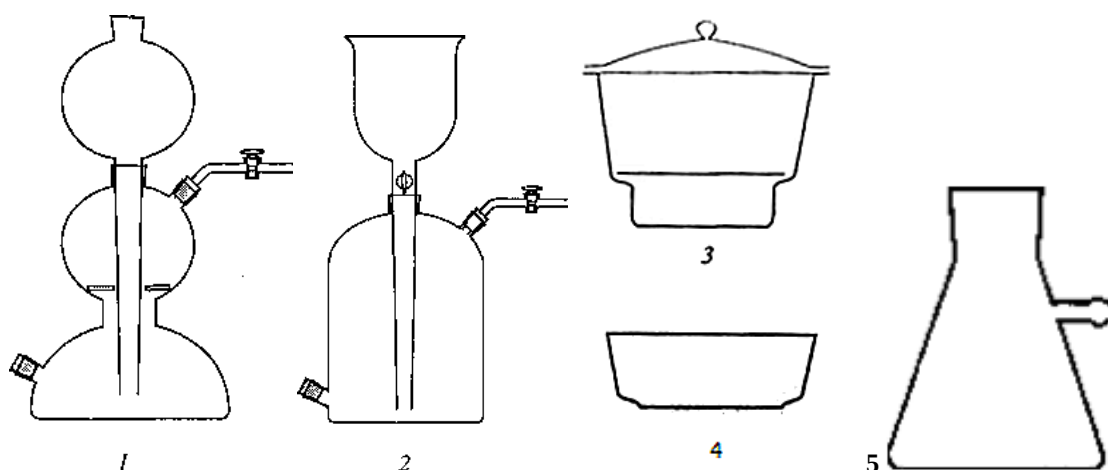


Рис. 2. Стекланные лабораторные приборы: 1 — аппарат Киппа; 2 — газометр; 3 — эксикатор; 4 — кристаллизатор; 5 — колба Бунзена

Толстое стекло используют для изготовления массивных и прочных изделий (рис. 2), таких как:

аппараты Киппа 1 — для получения устойчивого тока газа в течение длительного времени;

газометры 2 — для сбора и хранения газа;

эксикаторы 3 — для высушивания веществ при комнатной температуре с использованием различных осушительных средств;

кристаллизаторы 4 — для охлаждения растворов и при сборе газов под водой;

колбы Бунзена 5 — в качестве приемных колб для фильтра-та при фильтровании под пониженным давлением;

химические склянки, бутылки и т.д.

Фарфоровая (керамическая) посуда

Кроме стеклянной посуды в лаборатории используются керамические изделия ввиду их относительно высокой механической прочности и низкой химической активности. Из керамики (в частности фарфора) делают массивные кружки и стаканы, воронки Бюхнера, шпатели, ложечки, ступки, треугольники, чашки для упаривания, тигли, лодочки и другие изделия (рис. 3).

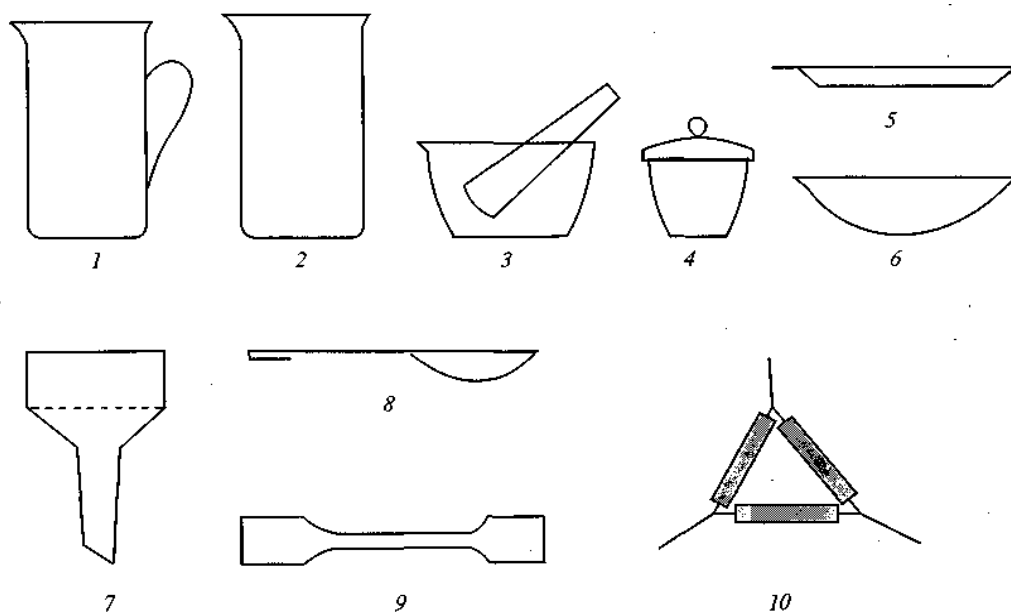


Рис. 3. Фарфоровая посуда: 1 — кружка; 2 — стакан; 3 — ступка с пестиком; 4 — тигель с крышкой; 5 — лодочка; 6 — чашка для упаривания; 7 — воронка Бюхнера; 8 — фарфоровая ложка; 9 — шпатель; 10 — треугольник

Кружки 1 и стаканы 2 применяются для приготовления и хранения хромовой смеси, хранения соды на мойке и т.д.

Ступка с пестиком 3 — для перетирания не очень твердых веществ.

Тигли (с крышкой) 4 выдерживают нагрев открытым пламенем газовой горелки.

Треугольники 10 необходимы для установки тиглей на кольцо штатива.

Лодочки 5 используются при проведении синтезов в электрических печах, могут быть нагреты до 800–900 °С.

Чашки для упаривания 6 помещают на водяную или песчаную баню. Нагревать на открытом пламени не рекомендуется.

Воронки Бюхнера 7 используются при фильтровании под пониженным давлением с бумажным фильтром.

Ложечкой 8 или шпателем 9 берут реактивы.

Мерная посуда

Для измерения объема жидкости и для приготовления растворов заданной концентрации используется мерная посуда различного назначения: мерный цилиндр, мерная пипетка, мерная колба (рис. 4).

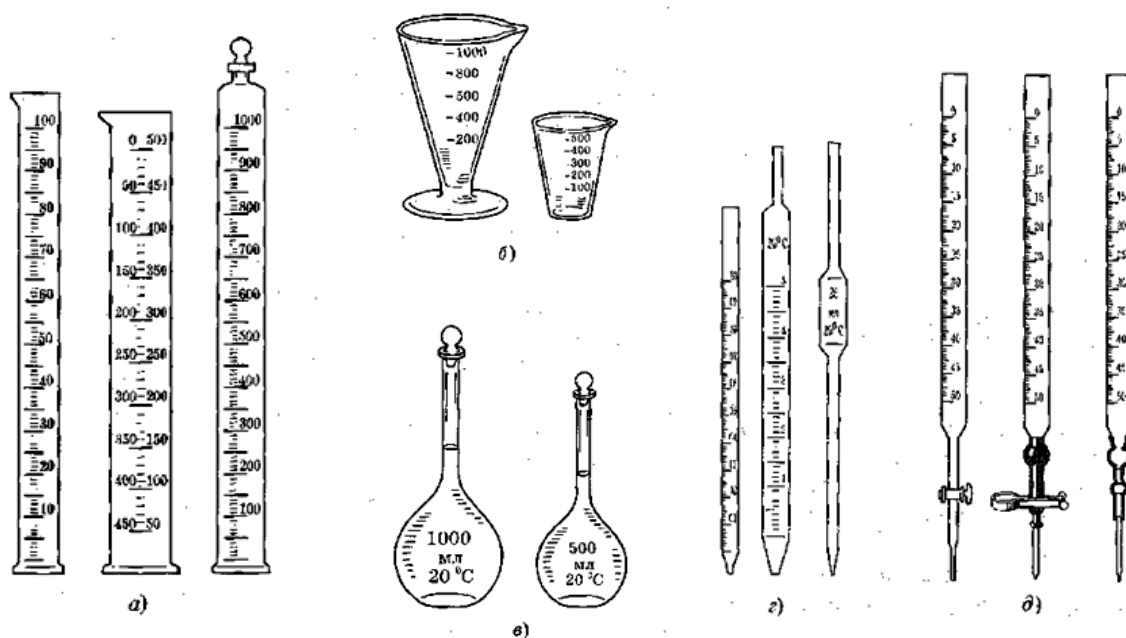


Рис. 4. Мерная посуда

! Мерная посуда откалибрована для 20°C и ее нельзя нагревать. Уровень измеряемой жидкости определяется по нижнему мениску. Для заполнения пипеток используются пипетаторы (груши).

Мерные цилиндры (а) используются для измерения относительно больших объемов жидкости (5 мл — 2 л). Точность измерения при этом не очень велика.

Мензурки (б) используются для измерения небольших объемов жидкости.

Мерные колбы (в) 6 с кольцевой меткой используют для приготовления растворов строго заданной концентрации.

Пипетки градуированные (г) служат для отбора точного объема небольшого количества жидкости (0,1—20 мл).

Мерные пипетки (пипетки Мора) (г) 5 с кольцевой меткой предназначены для отбора строго заданного объема жидкости.

Бюретки с различными затворами (д).

Правила работы с химической посудой

Работа с посудой на шлифах. В лабораторной практике получила распространение стеклянная посуда с коническими и шаровыми соединениями, шлифованными или мелированными. Внешний шлиф называют муфтой, а внутренний — керном.

При проведении лабораторных работ обычно используют посуду со стандартными коническими шлифованными соединениями диаметром 14,5, 19 и 29 мм. Для фиксации конических шлифов используются пружинки или резиновые колечки, которые крепятся за припаянные к трубкам «усики». При сборке приборов с такими шлифами необходимо проявлять особую осторожность, так как даже малейший перекося может привести к их повреждению.

Шаровые шлифованные соединения позволяют изменять угол между фиксируемыми деталями без нарушения герметичности, не боятся перекося, выдерживают большие нагрузки и находят применение в приборах, работающих под вакуумом. Для скрепления шаровых соединений используются специальные зажимы.

При сборке большинства приборов, за исключением вакуумных, шлифы не рекомендуются смазывать, если в методике не оговаривается способ смазки. Предварительно шлифы должны быть тщательно очищены от загрязнений и старой смазки. Попадание твердых частиц в зазор шлифованного соединения нарушает его герметичность и может привести к разрушению.

Для приборов, работающих под вакуумом, используется специальная вакуумная смазка, которую деревянной палочкой (не стеклянной!) наносят двумя—тремя тонкими мазками на слегка

подогретый керн. Затем керн вставляют в муфту, поворачивая его вокруг оси. Правильно смазанный шлиф должен быть прозрачным, а вакуумная смазка — не выступать из зазора.

Смазывание кранов капельных воронок. Краны капельных воронок обычно смазывают вакуумной смазкой. Возможно использование и других видов смазок. При работе с бромом для смазки крана используют концентрированную сиропообразную фосфорную кислоту, или, еще лучше, оксид фосфора (V), расплывающийся на воздухе (метафосфорная кислота). После смазывания надо обязательно проследить, чтобы отверстие крана не забилося смазкой.

Очистка от вакуумной смазки. По окончании работы прибор разбирают, разъединяют шлифы и снимают смазку ватным тампоном, смоченным тетрахлоридом углерода ( в вытяжном шкафу и в перчатках!). Горячие шлифованные соединения разбирают, не дожидаясь полного охлаждения, так как при охлаждении смазка сильно загустевает и схватывается. Поскольку смазка со временем полимеризуется и загустевает, то не рекомендуется хранить в смазанном состоянии шлифованные соединения и краны, иначе их невозможно будет разобрать или повернуть. При хранении в собранном виде без смазки для предупреждения заклинивания между шлифами помещают полоски тонкой бумаги.

Мытье посуды. Химическую посуду после завершения опыта тщательно моют, сушат и убирают на место. Сначала посуду промывают водопроводной водой, если загрязнения не смываются, то загрязненные места посыпают кальцинированной содой и трут ершиком. Сода используется для удаления следов жиров, масел и для улучшения смачиваемости стекла.

Для отмыwania от загрязнений соединениями марганца используют кристаллическую щавелевую кислоту. Не рекомендуется применять абразивные материалы, так как они царапают и разрушают стекло.

Для очистки посуды от продуктов термического разложения органических веществ, удаления следов жиров и улучшения смачиваемости стекла можно использовать **хромовую смесь**, которую готовят в большой фарфоровой ступке: 10 г дихромата калия растирают в тонкий порошок, смачивают 3–5 мл воды и при пе-

ремешивании добавляют 100 мл 96%-й серной кислоты; отстоявшийся раствор переносят в толстостенную склянку с притертой пробкой или в фарфоровую кружку. После промывания посуды хромовую смесь сливают обратно в склянку (но не в раковину!). Хорошим средством для мытья посуды служит также спиртовой раствор щелочи.

После промывания с использованием химических реагентов посуду тщательно моют водопроводной водой и споласкивают два-три раза небольшими порциями дистиллированной воды. С хорошо вымытой посуды вода должна стекать ровным слоем без образования капель.

Чистую посуду сушат в сушильном шкафу струей горячего воздуха от электросушилки (рис. 5, а) или на воздухе в перевернутом виде на деревянной или пластмассовой сушилке (рис. 5, б). Мерную посуду сушат только на воздухе без нагревания.

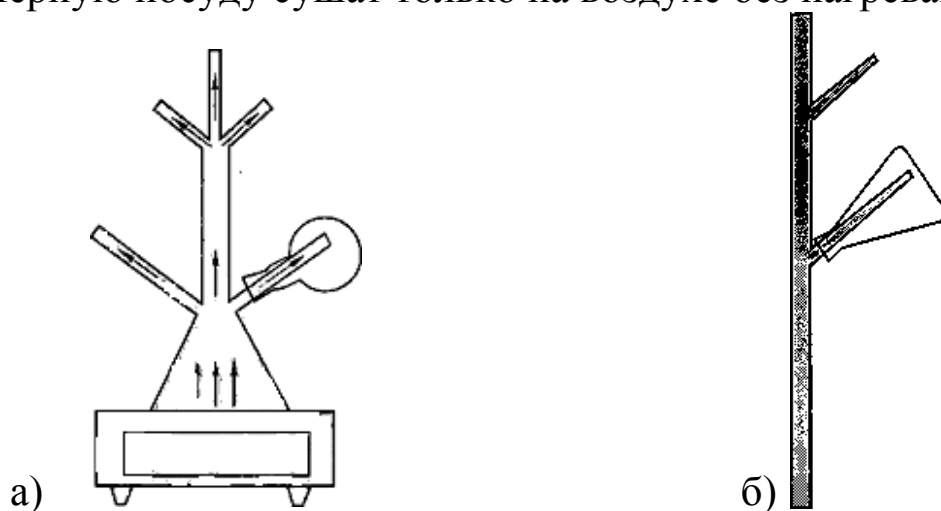


Рис. 5. Сушилки для химической посуды: а — электросушилка для высушивания струей горячего воздуха; б — сушилка для высушивания на воздухе

2. Химические реактивы и правила работы с ними

Химические реактивы

В лаборатории используются твердые и жидкие реактивы. Химические реактивы выпускаются и хранятся в стеклянных или пластмассовых банках с плотно закрывающимися крышками. Каждая банка снабжается этикеткой с названием вещества, его

химической формулой и информацией о дате выпуска, сроке хранения и о классе чистоты реактива. На этикетке указывается также содержание основного вещества и основных примесей. Существуют следующие градации чистоты реактивов по повышению степени очистки: «техн.» — технический; «ч.» — чистый; «ч.д.а.» — чистый для анализа; «х.ч.» — химически чистый и «о.с.ч.» — особо чистый, причем стоимость их возрастает с чистотой. Реактивы «ч.» и «ч.д.а.» используются при проведении большинства опытов и синтезов. Для технических целей, например, приготовления охлаждающих смесей или мытья посуды, рекомендуется брать наиболее дешевые реагенты.

В практикуме твердые реактивы фасуют в маленькие склянки емкостью 100–150 мл и размещают на полках возле лабораторных столов. Разбавленные растворы солей с концентрацией 3–5 % разливают по склянкам емкостью 100 - 150 мл с пипетками для отбора жидкости и размещают на полках рабочих столов. Концентрации этих растворов при описании задач практикума обычно не указываются. Так, если в задании сказано «налейте в пробирку 2–3 мл раствора...» (без указания концентрации), это означает, что нужно взять с полки рабочего стола готовый раствор и налить его в пробирку.

Концентрированные и сильно пахнущие растворы кислот, оснований и других реагентов помещают в вытяжном шкафу в бутылках емкостью около 1 л. Горючие и легко воспламеняющиеся жидкости, окислители и другие особо опасные вещества хранят в металлических шкафах.

Правила работы с химическими реагентами

1. Твердые химические реактивы отбирают из банок специальными шпателями (фарфоровыми, металлическими, стеклянными, пластмассовыми), фарфоровыми ложечками или пинцетом.

2. Работу с твердыми щелочами (измельчение, заполнение осушительных колонок) проводят только в защитных очках и перчатках. Щелочь берут шпателем или пинцетом. Такие же меры предосторожности соблюдают и при работе с фосфорным ангидридом.

3. Для измельчения и смешения химических реактивов используют ступки. Совместное перетирание веществ позволяет получать достаточно тонкие смеси реагентов. (*Запрещается совместно перетирать окислители и восстановители во избежание взрыва.*) В фарфоровых ступках измельчают сравнительно мягкие вещества. Для перетирания очень твердых веществ используют агатовые ступки. Крупные куски твердых и прочных веществ измельчают в чугунных ступках.



Рис. 6. Загрузка сыпучих веществ в колбу



Рис. 7. Рекомендуемые количества реагентов для проведения качественных опытов:
а — твердое вещество; б — раствор

4. Для загрузки твердых веществ в реакционные колбы применяют специальные воронки с широким горлом (рис. 6).

5. Жидкости переливают через химические воронки. Слянку, из которой наливают жидкость, держат этикеткой к руке во избежание ее загрязнения и порчи.

6. Крышки и пробки от банок с реактивами кладут на стол в перевернутом виде.

7. Неизрасходованные реактивы ни в коем случае не высыпают (не выливают) обратно в банки, их надо сдавать лаборантам.

8. Все синтезированные препараты сдают преподавателю.

9. При проведении качественных опытов сухое вещество берут в количестве, закрывающем дно пробирки (рис. 7, а), а раствор — около 1–2 мл (рис. 7, б).

3. Нагревательные приборы

Газовые горелки

При проведении многих опытов и синтезов используются газовые горелки Теклю (рис. 8, а), Бунзена (рис. 8, б) и паяльные горелки (рис. 8, в). Для получения широкого и тонкого пламени, необходимого для обогрева стеклянных или кварцевых трубок, используется щелевидная насадка на горелку «ласточкин хвост» (рис. 8, г).

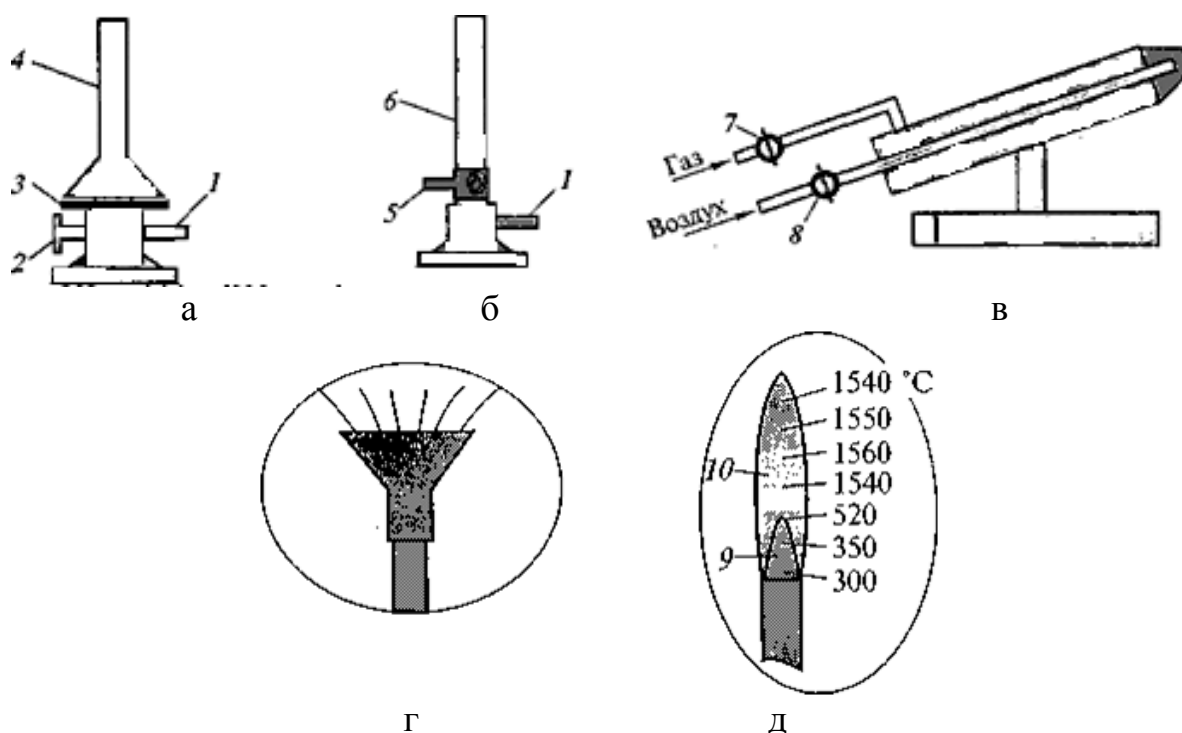


Рис. 8. Газовые горелки: а — горелка Теклю; б — горелка Бунзена; в — паяльная горелка; г — горелка с насадкой «ласточкин хвост»; д — строение; 1 — боковой отвод; 2 — вентиль; 3 — диск; 4 — конусообразная трубка; 5 — вращающаяся муфта; 6 — рожок; 7 — кран подачи газа; 8 — кран подачи воздуха; 9 — зона восстановления; 10 — зона окисления

Газовые горелки нельзя использовать для нагревания легко-воспламеняющихся и горючих жидкостей. Не допускается оставлять включенные газовые горелки без присмотра.

Правильно отрегулированная горелка дает прозрачное, слегка голубоватое, несветящееся пламя. При недостатке воздуха пламя становится желтым и коптящим. На рис. 8, д схематически

приведено распределение температур внутри несветящегося пламени. Различают две основные зоны горения: низкотемпературную восстановительную зону 9, начинающуюся от устья горелки, и высокотемпературную окислительную 10. Для лучшего обогрева нагреваемые объекты должны быть помещены в верхнюю высокотемпературную часть пламени.



Несветящееся пламя практически незаметно при солнечном освещении, что требует соблюдения особой осторожности при пользовании газовыми горелками в дневное время.

Паяльная горелка с воздушным поддувом (рис. 8, в) используется для проведения стеклотручных работ, а также для прокаливания веществ в железных тиглях.

Бани и колбонагреватели

Для нагревания до 300°C реакционных сосудов и для упаривания растворов используются бани. Колбонагреватели применяются чаще всего для нагрева горючих и легковоспламеняющихся жидкостей в колбах.

Водяная баня (рис. 9, а) представляет металлический сосуд 2, закрытый рядом колец разного диаметра. Такие бани удобны для упаривания растворов. Чашка 1 с упариваемым раствором не касается поверхности воды и обогревается водяным паром. Колбу, наоборот, частично погружают в воду.

В сосуд 2 наливают воду, не более $\frac{2}{3}$ его объема, и помещают на треножник 3, стоящий на подставке 5 из термостойкого материала. Чашку 1 для упаривания ставят сверху, сняв такое количество колец, чтобы чашка была утоплена примерно на $\frac{2}{3}$ (рис. 9). Воду в бане доводят до кипения на пламени горелки 4 и поддерживают в состоянии слабого кипения в течение всего опыта, добавляя новые порции по мере выкипания. Уровень воды в бане не должен изменяться. Используются бани с газовым или электрическим обогревом. Для ускорения испарения рекомендуется обдувать поверхность упариваемого раствора струей воздуха из стеклянной трубки (рис. 9, а).

Для подогрева реакционных сосудов и пробирок в качестве водяной бани иногда берут обычный химический стакан. В этом случае нагреваемый объект частично погружают в воду.

Песчаную баню (рис. 9, б) применяют для нагрева веществ до 200—300°C и упаривания растворов. Она представляет металлический сосуд (противень) 2, заполненный чистым прокаленным песком. Песок нагревают пламенем газовой горелки 4 или электрическим нагревателем. Температуру измеряют цифровым термометром 6 с длинным щупом.

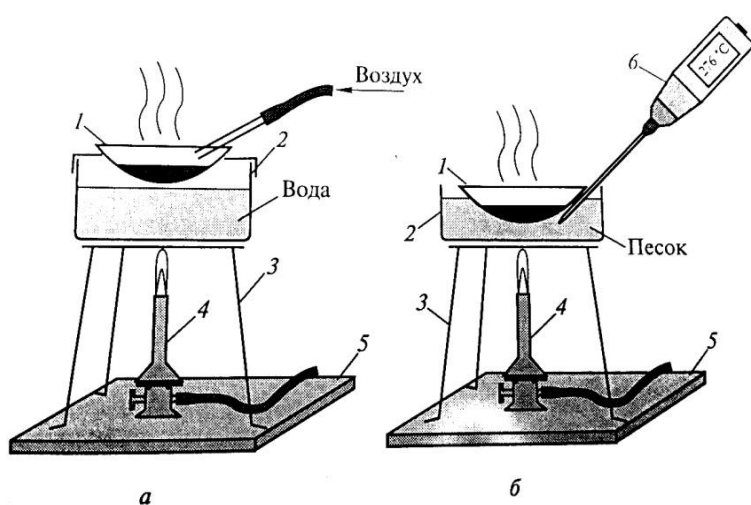


Рис. 9. Упаривание раствора на водяной (паровой) (а) и песчаной (б) банях: 1 — чашка для упаривания; 2 — баня водяная (песчаная); 3 — треножник; 4 — горелка; 5 — подставка из термостойкого материала; 6 — термометр цифровой

Электрические печи

Для нагревания или прокаливания при высокой температуре используют электрические печи с терморегуляторами: трубчатые (рис. 10, а), тигельные (шахтные) (рис. 10, б) и муфельные (рис. 10, в).

Трубчатые печи применяют для проведения реакций в токе газов. Вещества в фарфоровой, кварцевой или металлической лодочке вносят в кварцевую или фарфоровую трубку, помещенную в трубчатую электрическую печь.

Для прокаливания небольшого количества вещества в тиглях наиболее удобны тигельные (шахтные) печи. Большие количества веществ прокаливают в муфельной печи.

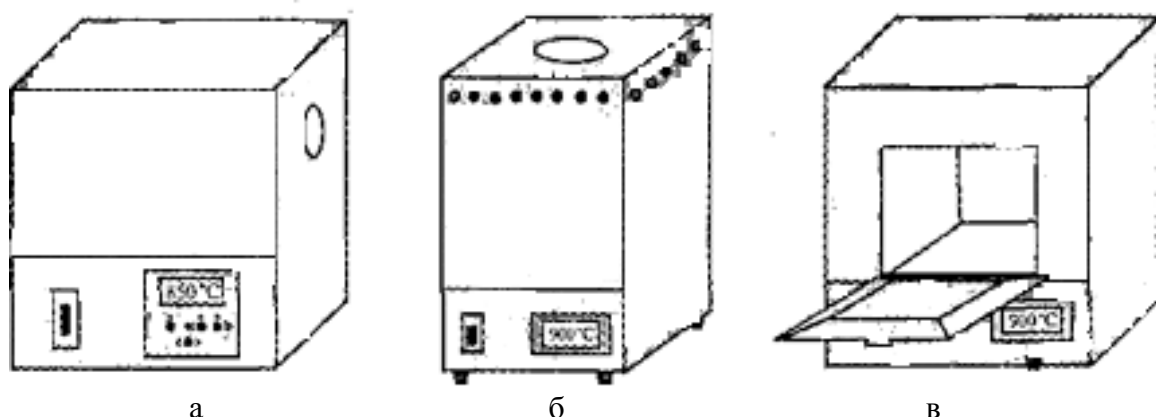


Рис. 10. Печи электрические с терморегуляторами: а – трубчатая печь; б – тигельная (шахтная) печь; в – муфельная печь

4. *Проведение химического эксперимента*

Взвешивание

Химический эксперимент начинается с подготовки исходных реагентов (взвешивания, смешения веществ, приготовления растворов), подготовки посуды и сборки прибора (если необходимо) и завершается выделением и идентификацией полученных веществ.

В студенческом практикуме применяют весы с точностью взвешивания 0,1—0,01 г, достаточной при проведении большинства опытов и синтезов, и пределом взвешивания 200—300 г. Для более точных взвешиваний, например, при проведении химического анализа, необходимо использовать аналитические весы с точностью взвешивания +0,2 мг.

Правила взвешивания

Взвешивание неагрессивных веществ. Взвешивание на весах всегда проводят с использованием тары. Химические вещества никогда не помещают прямо на чашку весов. В качестве тары используют стаканчики для взвешивания, или бюксы. Допускается взвешивание на часовом стекле. Фарфоровые чашки использовать не рекомендуется — они слишком тяжелы.

Для взятия небольших навесок неагрессивных веществ можно использовать кальку. Другая бумага, особенно фильтровальная, в качестве тары при взвешивании непригодна, так как часть

вещества неизбежно к ней прилипнет. Кроме того, масса бумаги зависит от влажности окружающего воздуха. Не допускается взвешивание нагретых или горячих предметов.

Взвешивание агрессивных веществ. Агрессивные вещества взвешивают только в закрытых бюксах. Ампулы, пробирки и приемники с полученным веществом взвешивают в стеклянном стакане.

Взятие навесок сыпучих веществ. Взвешивание проводят следующим образом. Стаканчик для взвешивания поместите на чашку весов и запишите его массу. Снимите стаканчик с чашки весов, поставьте на лист чистой бумаги, насыпьте в него взвешиваемое вещество и верните обратно на весы. Если масса вещества не соответствует заданной, то стаканчик с веществом вновь снимите с чашки весов и добавьте (или отберите) необходимое количество вещества. Для взятия точной навески допускается добавлять на весах небольшое количество вещества маленьким шпателем.

 *При взвешивании не насыпайте вещество в тару над весами, так как вещество может попасть на весы и загрязнить их. В этом случае необходимо тотчас же выключить весы и протереть их и лишь затем повторить взвешивание.*

Измерение объема жидкости

При проведении химического эксперимента количество жидкости обычно определяют по ее объему при известной плотности, а не взвешивают. Для измерения объема жидкости используют мерные цилиндры и мерные пипетки (рис. 4).

Сборка приборов

Правила сборки приборов

Перед тем как приступить к сборке прибора, продумайте и нарисуйте его схему, обратив особое внимание на меры безопасности. Также определитесь с местом сборки прибора — на лабораторном столе или в вытяжном шкафу. При сборке прибора руководствуйтесь следующими основными правилами:

1. Прибор должен занимать минимум места на рабочем столе или в вытяжном шкафу. Не стремитесь выстроить прибор в одну линию, возможны и другие варианты монтажа, кроме линейного, например, зигзагообразный, кольцевой, винтовой и т.д.

2. Свободный внутренний объем прибора должен быть минимальным. Размер посуды выбирайте в соответствии с количеством взятых реагентов и объемом выделяющихся в реакции газов.

3. Резиновые соединительные трубки должны быть *минимальной длины*, так как резина взаимодействует с используемыми в синтезе агрессивными газами и парами (хлор, пары брома, оксиды азота и др.). Если нельзя обойтись без длинного соединения, то вместо шлангов используйте стеклянные трубки диаметром 6—8 мм.

4. Соединительные трубки должны плотно облегать соединяемые детали, что возможно при использовании трубок несколько меньшего внутреннего диаметра по сравнению с наружным диаметром соединяемых деталей. Наиболее плотные соединения получаются при надевании резиновой трубки на стеклянную трубку с оливкой.

 *Не допускается соединять резиновые трубки одна в другую, без переходника.*

Для крепления прибора используйте штативы с набором лапок и колец разной конфигурации, а для установки водяных и песчаных бань — треножники. При сборке прибора обратите внимание на некоторые особенности его монтажа на штативе.

Лапки и кольца. Вначале подберите наиболее подходящие по размеру и назначению лапки и кольца.

Для крепления лапок и колец на штативе установите муфты вырезом вверх, в этот вырез сверху вставьте лапку и зажмите винтом. Раздвижная часть лапки состоит из неподвижной и подвижной части, фиксируемой винтом. Для горизонтального крепления деталей прибора лапку установите неподвижной частью вниз.

Монтаж прибора. Стеклянные элементы прибора нужно крепить в лапках через мягкий прокладочный материал (фетр, резину, стеклоткань, иногда листовой асбест), предпочтительно за

цилиндрическую часть, что обеспечивает наиболее надежную их фиксацию.

На новых лапках обычно имеются фетровые прокладки, которые со временем приходят в негодность. Резиновые прокладки можно изготовить из обрезков шланга, их можно применить для крепления деталей, находящихся вне зоны нагрева, в противном случае в качестве прокладочного материала рекомендуется использовать толстую стеклоткань или, в крайнем случае, кусочки листового асбеста.

Работа со стеклом

Резка стеклянных трубок и палочек. Чтобы отрезать трубку нужной длины, вначале на трубке сделайте один надрез резком из твердого сплава или напильником. Затем трубку оберните полотенцем, возьмите двумя руками так, чтобы большие пальцы были под надрезом и сломайте, слегка сгибая трубку концами к себе при одновременном растяжении трубки. Стеклянные палочки ломают аналогично. Таким образом можно разрезать трубки диаметром до 10—12 мм.

Оплавление кромок стекла. Для оплавления острых кромок стекла конец трубки (палочки) постепенно внесите в верхнюю часть пламени паяльной горелки и прогрейте при непрерывном вращении вокруг оси до оплавления стекла. Пламя горелки при этом принимает желтое окрашивание.

Сгибание стеклянных трубок (рис. 11). Стеклянную трубку 1 прогрейте на участке длиной 5—6 см в месте сгиба при непрерывном вращении ее вокруг оси на пламени газовой горелки 2 с насадкой «ласточкин хвост» 3. Когда пламя окрасится в желтый цвет и стекло настолько размягчится, что трубка сама начнет гнуться, выньте ее из пламени и согните плавным быстрым движением до нужного угла. Правильно согнутая трубка не должна иметь складок и сужений.

Изготовление трубок с оттянутым носиком. Стеклянную трубку прогрейте при вращении в пламени паяльной горелки или горелки с насадкой «ласточкин хвост» до размягчения стекла, затем выньте из пламени и осторожно растяните до нужного диаметра. Когда трубка остынет, на оттянутом участке сделайте над-

рез и отломите ненужный конец. Острые кромки стекла можно оплавить.

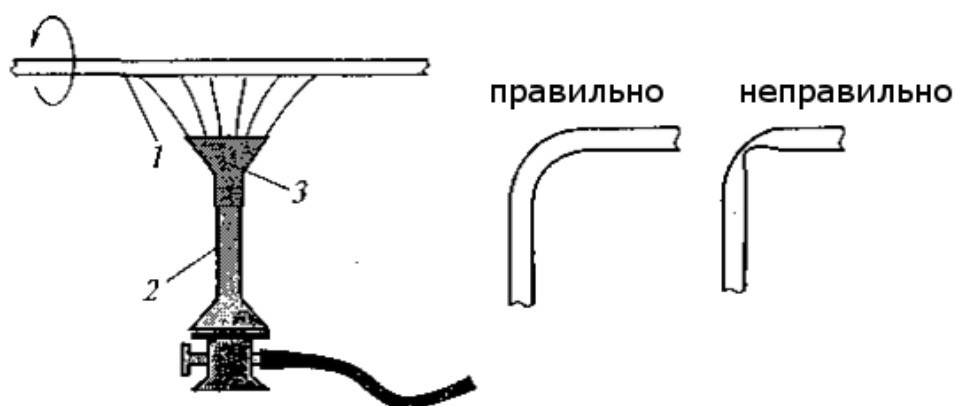


Рис. 11. Сгибание стеклянных трубок: 1 — стеклянная трубка; 2 — горелка; 3 — насадка «ласточкин хвост»

Изготовление капилляров. Стеклоплавную трубку разогрейте в пламени паяльной горелки и сильно растяните вне пламени. Затем капилляр разрежьте на части и запаяйте с одной стороны.

Изготовление оттянутых пробирок. Разогрейте среднюю часть пробирки при вращении в пламени паяльной горелки до размягчения стекла и осторожно растяните вне пламени горелки до нужной длины.

Подбор и сверление пробок

При использовании химической посуды и трубок «под пробку» необходимо подобрать резиновые пробки и просверлить в них отверстия.

Резиновую пробку подбирают к соответствующему сосуду или трубке так, чтобы она более чем наполовину входила в отверстие. Отверстие в пробке можно просверлить на станке или вручную с использованием специального набора кольцевых сверл. В этом случае конец кольцевого сверла рекомендуется смочить глицерином. Для сверления отверстия в резиновой пробке диаметр сверла должен соответствовать диаметру вставляемой трубки или быть немного меньше в зависимости от жесткости резины.

Загрузка приборов химическими реагентами

Для заполнения прибора жидкими и сухими реагентами используют воронки разного назначения. Жидкие вещества наливают через обычные химические воронки. Сыпучие вещества вносят в колбу через широкие воронки (рис. 1), соответствующие по диаметру горлу колбы. В этом случае исключается загрязнение шлифов твердыми веществами.

Проверка прибора на герметичность

Собранный прибор проверьте на герметичность. Для этого вначале внимательно осмотрите прибор, пробки должны плотно прилегать к стеклу, образуя хорошо видимое неразрывное так называемое «кольцо прилегания», а соединительные трубки, растягиваясь, плотно облегают соединяемые детали. О герметичности реактора можно судить по одинаковой скорости пробулькивания газа через промывалку на входе и выходе реактора.

Если закрыть выход прибора, подсоединенного к колбе Вюрца с длинной воронкой, то в герметичном приборе уровень жидкости в воронке должен подняться.

 *Никогда не перекрывайте (даже кратковременно!) выход из колбы Вюрца с установленной в ней капельной воронкой.*

Приемы нагревания и охлаждения

Нагревание

Нагревание пробирок. При нагревании в пробирке небольших количеств раствора (рис. 12, а) закрепите ее в держателе или лапке штатива в слегка наклоненном положении (*отверстие пробирки должно быть направлено от себя и от соседей!*). Осторожно, небольшим пламенем горелки 1 прогрейте всю пробирку 2 (*держатель не грейте!*), затем доведите до кипения верхний слой жидкости и, опуская пламя, доведите до кипения все содержимое пробирки.

Нагревание плоскодонной посуды. Нагревание растворов в химическом стакане 3 или плоскодонной колбе проводят на электрической плитке или газовой горелке 1, на треножнике 5 через асбестовую сетку или стеклокерамическую (керамическую) пла-

стину 4, рассеивающую тепло газовой горелки (рис. 12, б). Треножник 5 и газовую горелку 1 устанавливают на пластину 6 из теплоизолирующего материала для того, чтобы не перегреть поверхность рабочего стола.

Нагревание колб. Для нагревания колб используют электрические колбонагреватели, бани (песчаные, водяные, воздушные) и газовые горелки. В этом случае колбу нагревают через асбестовую сетку или стеклокерамическую пластину. Асбестовую сетку (стеклокерамическую пластину) устанавливают так, чтобы между ней и нагреваемой колбой был небольшой зазор около 1 - 3 мм. В некоторых случаях допускается прямое нагревание пламенем горелки.

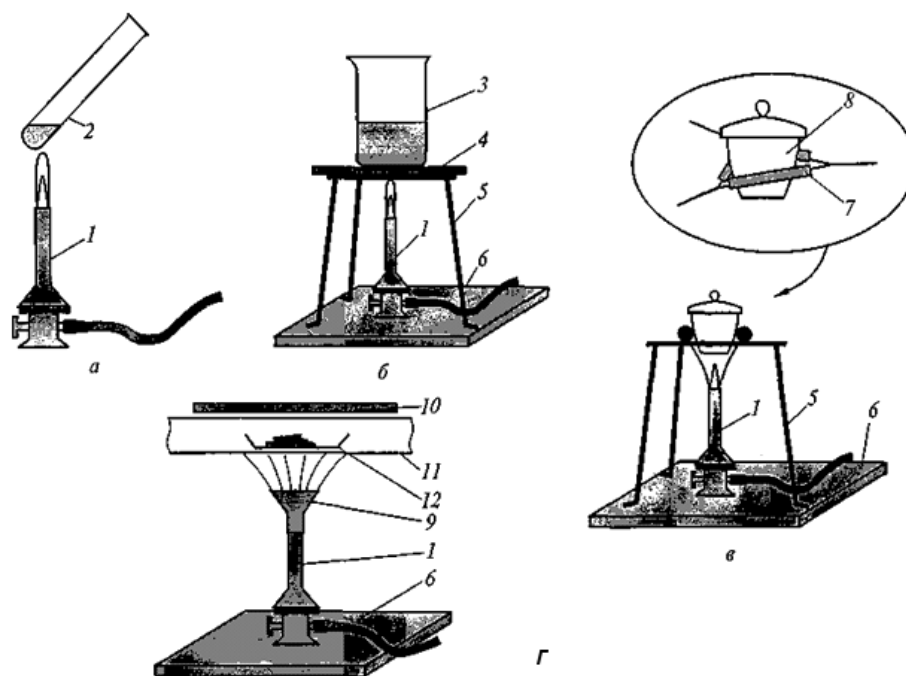


Рис. 12. Приемы нагревания: а — в пробирках; б — в плоскодонной тонкостенной посуде; в — в тиглях; г — в реакционных трубках; 1 — горелка; 2 — пробирка; 3 — стакан; 4 — асбестовая сетка или стеклокерамическая пластинка; 5 — треножник; 6 — теплоизолирующая подставка; 7 — треугольник; 8 — тигель; 9 — насадка «ласточкин хвост»; 10 — тепловой экран; 11 — реакционная трубка; 12 — лодочка

Нагревание тиглей. В зависимости от температуры используют различные способы нагревания тиглей. Для прокаливания веществ в тигле 8 без контроля температуры обычно используют газовую горелку 1 (рис. 12, в). Температура тигля при этом

обычно не превышает 400 °С. До более высоких температур (до 600 °С) тигель можно нагреть паяльной горелкой. Тигель 8 помещают в фарфоровый треугольник 7, установленный на треножнике 5 или в кольцо штатива. О примерной температуре тигля можно судить косвенно по его свечению (табл. 1). Использование тигельных, шахтных и муфельных электрических печей позволяет вести нагревание при контролируемой температуре от 100 до 1100°С.

Таблица 1

Свечение твердых тел

$t, ^\circ\text{C}$	Свечение	$T, ^\circ\text{C}$	Свечение
500–600	Темно-красное	1000–1200	Белое
600–800	Вишнево-красное	> 1500	Ярко-белое
800–1000	Желтое		

Нагревание реакционных трубок. Горизонтальные реакционные трубки (рис. 12, *з*) нагревают с помощью трубчатых электрических печей или газовой горелки. Для разогрева трубки по длине в последнем случае используют насадки для горелки «ласточкин хвост» 9. Для повышения температуры в реакционной трубке 11 при нагревании газовой горелкой поверх трубки устанавливают экран 10 из жаростойкого материала, например керамическую пластину или лист асбеста, изогнутый «домиком».

Нагревание вертикальных реакторов. Вертикальные реакторы нагревают в шахтных (тигельных) электрических печах или в химическом стакане с водой.

Упаривание растворов проводят в фарфоровых чашках на водяной (паровой) или песчаной банях (рис. 9).

Охлаждение

Для охлаждения реакционного сосуда его погружают в баню (кристаллизатор) или химический стакан с охлаждающей смесью. В качестве охлаждающих смесей используют лед с водой или лед с водой и солью, обычно хлоридом натрия. Присутствие воды в смеси необходимо для более эффективного охлаждения реакци-

онного сосуда, так как воздух является плохим проводником тепла.

Для приготовления охлаждающей смеси льда с водой заверните кусок льда в полотенце или поместите в холщовый мешок и разбейте молотком на мелкие куски. Измельченный лед внесите в кристаллизатор (стакан) и добавьте воды. Вместо льда можно использовать снег.

Охлаждающую смесь льда с хлоридом натрия готовят следующим образом. Разбитый в холщовом мешке молотком лед поместите в большую фарфоровую ступку, дополнительно измельчите пестиком и добавьте мелкокристаллическую соль в расчете 35 г на 100 г льда (не взвешивайте! возьмите две полные столовые ложки соли на стакан льда). Воду добавлять не надо, она образуется сама в результате таяния льда при приготовлении смеси. Смесь льда и хлорида натрия позволяет понижать температуру до $-21,2^{\circ}\text{C}$. Использовать снег для приготовления охлаждающих смесей с солью не рекомендуется: он слишком рыхлый.

Таблица 2

Состав и минимальная температура охлаждающих смесей

Соль	NH_4NO_3	NaNO_3	NaCl	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Количество соли (г) на 100 г льда	45	59	33	143
$T_{\min}, ^{\circ}\text{C}$	$-17,3$	$-18,5$	$-21,2$	-40

5. Общие приемы работы с газообразными веществами

Получение газов

В практикуме используются следующие газы:

1) газы промышленного производства, поставляемые в стальных баллонах: азот, кислород, аргон, углекислый;

2) газы, получаемые в лаборатории химическим путем: хлор, аммиак, водород, диоксид серы, оксиды азота и др. Хотя хлор,



Рис. 13. Простейший прибор для получения газа

аммиак и водород производятся промышленностью, использование баллонов с этими газами в студенческом практикуме не рекомендуется ввиду их повышенной опасности. Рекомендуемые способы получения газов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Рекомендуемые способы получения газов

Газ	Источник газа	Примеси
Водород	$\text{H}_2\text{SO}_4(20\%) + \text{Zn}$	H_2O , SO_2 , H_2S , (AsH_3) , аэрозоли
	$\text{HCl}(20\%) + \text{Zn}$	H_2O , HCl , (AsH_3) , аэрозоли
Кислород	Баллон	H_2O , N_2
Азот	То же	H_2O , O_2
Аргон	То же	H_2O , O_2
Хлор	$\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{KMnO}_4$	H_2O , HCl , аэрозоли
	$\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{MnO}_2$	H_2O , HCl , аэрозоли
Хлороводород	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{NaCl}(\text{кр.})$	H_2O , аэрозоли
Бромоводород	$\text{Br}_2 + \text{P}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}$	H_2O , Br_2 , аэрозоли
Иодоводород	$\text{I}_2 + \text{P}(\text{кр.}) + \text{H}_2\text{O}$	H_2O , I_2 , аэрозоли
Сероводород	$\text{HCl}(20\%) + \text{FeS}$	H_2O , HCl , аэрозоли
Аммиак	$\text{NH}_3(\text{конц. р-р}) + \text{NaOH}(\text{кр.})$	H_2O , аэрозоли
	Нагревание смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{кр.})$ и $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр.})$	H_2O , аэрозоли
Оксид азота (II)	$\text{HNO}_3(20-30\%) + \text{Cu}$	H_2O , NO_2 , аэрозоли
Оксид азота (IV)	$\text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{Cu}$	H_2O , NO , аэрозоли
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{SiO}_2(\text{нагрев})$	H_2O , O_2
Оксид серы (IV)	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{Кр.})$	H_2O , аэрозоли
	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{Cu}$	H_2O , аэрозоли
Оксид углерода (II)	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{HCOOH}$	H_2O , аэрозоли
	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O , CO_2 , аэрозоли
Оксид углерода (IV)	Баллон	H_2O
	$\text{CaCO}_3 + \text{HCl}(1:1)$	H_2O , HCl , аэрозоли

Для получения газообразных веществ в лаборатории используют различные химические реакции. В зависимости от агрегатного состояния реагентов и условий, при которых идут процессы, применяют разные приборы.

Так, если при получении газа в реакции участвуют только *твердые вещества (одно или смесь)*, можно применить простейший прибор — *пробирку с газоотводной трубкой* (рис. 13).

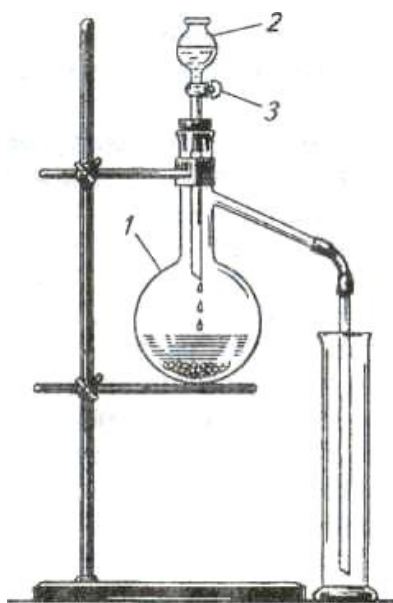


Рис. 14. Прибор для получения газа: 1 — колба с боковым отро-
стком (колба Вюрца); 2 — ка-
пельная воронка; 3 — двухходо-
вой стеклянный кран

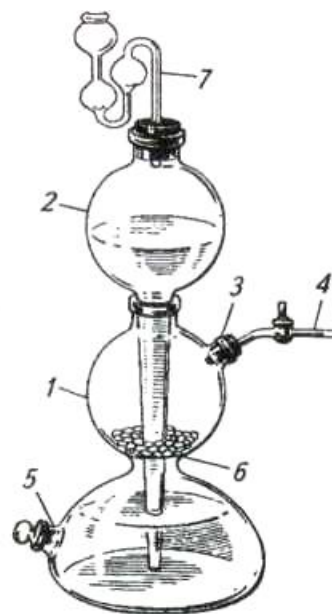


Рис. 15. Аппарат Киппа: 1— сосуд
с сужением; 2 — шарообразная воронка;
3— верхний тубус; 4 — газоотводная
трубка с краном; 5 — нижний тубус;
6—диск для размещения твердого реа-
гента; 7— водяной затвор

Пробирка с газоотводной трубкой может быть использована и при получении небольших объемов газов реакцией твердого вещества с раствором.

Если реакция протекает при высокой температуре, то приостано-
вить ее можно, прекратив нагревание. Если же нагревание
для реакции не требуется, то она идет до тех пор, пока не израс-
ходуются исходные вещества (или одно из них). В этом заключа-
ется недостаток данного прибора.

В тех случаях, когда используется взаимодействие *твердого
вещества с жидкостью (раствором)* или *двух жидкостей (рас-*

творов), например при получении хлора, хлороводорода, оксидов азота, оксида серы (IV), целесообразно проводить реакцию в приборе, состоящем из колбы Вюрца (колбы с боковым отростком) и капельной воронки (рис. 14).

Вначале, сняв воронку 2, насыпают в колбу твердый реагент. Затем закрывают колбу пробкой с капельной воронкой и наливают в нее (при закрытом двухходовом стеклянном кране 3) жидкий реагент (раствор). Осторожно открывая кран капельной воронки, по каплям приливают раствор в колбу. При необходимости колбу можно нагревать. Преимущество такого прибора в том, что можно управлять процессом: прекратить реакцию или, наоборот, добавив раствор, получить новую порцию газа.

Приборы для получения газов необходимо перед употреблением проверять на герметичность. С этой целью опускают конец газоотводной трубки от прибора в сосуд с водой и слегка обогревают реакционный сосуд. Если прибор герметичен, то в воду пойдут пузырьки воздуха, а после прекращения нагревания вода из сосуда начнет засасываться в прибор.

В практике удобно использовать приборы автоматического действия. Одним из таких приборов является аппарат для получения газов АКТ-500 (аппарат Киппа, рис. 15).

Конструкция аппарата Киппа предусматривает возможность его использования для получения газов в результате гетерогенной реакции между раствором и твердым веществом, которое должно быть взято в виде достаточно крупных кусочков или гранул, но не в виде кристаллов или порошка. Кроме этого реакция в аппарате не должна проходить при нагревании. В учебной лаборатории аппарат Киппа применяют преимущественно для получения водорода и диоксида углерода. Для получения в аппарате Киппа водорода используется как соляная, так и серная кислота. Концентрированную соляную кислоту ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) разбавляют водой в объемном отношении 1:1 или 1:2; концентрированную серную ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) разбавляют в отношении 1:5. Для получения диоксида углерода применяют только соляную кислоту.

Устройство аппарата Киппа. Прибор изготовлен из толстостенного стекла, так как он должен выдерживать большое давление находящегося в нем газа. Прибор состоит из двух ос-

новных частей: сосуда 1 с перетяжкой (сужением) в средней части и шарообразной воронки 2, конец которой на 1—2 см не доходит до дна сосуда. Воронка вставляется в сосуд на шлифе, обеспечивающем герметичность прибора. Основной сосуд благодаря сужению разделен на две части: нижнюю — опорную, имеющую полушаровую форму, и верхнюю, имеющую форму шара, — реактор. Прибор имеет два тубуса. Верхний тубус 3 служит для отвода образующегося в реакторе газа. Он закрыт пробкой с газоотводной трубкой и краном 4. Нижний тубус 5 используется для слива отработанного раствора. В комплект аппарата входят также резиновый или винипластовый диск 6, на который помещают твердый реагент; пробки для тубусов; газовый кран и водяной затвор 7.

Зарядка аппарата Киппа. В реактор (среднюю часть прибора) через верхний тубус помещают твердое вещество (кусочки мрамора для получения CO_2 , гранулы цинка или, реже, магния для получения H_2). Затем тубус закрывают пробкой с газоотводной трубкой и при открытом кране (для того чтобы находящийся в сосуде воздух мог свободно выходить из него) наливают раствор кислоты в воронку. Кислота поступает в нижнюю часть прибора, затем поднимается в средний шар и приходит в соприкосновение с твердым веществом — начинается химическая реакция, выделяется газ. Кислоту приливают до тех пор, пока ее уровень в реакторе поднимется выше поверхности твердого реагента примерно на 1—1,5 см. После закрытия крана кислота под давлением образовавшегося газа вытесняется в нижнюю часть прибора и поднимается в воронку. Реакция прекращается.

Правила работы с заряженным аппаратом Киппа. Чтобы получить и собрать образующийся в реакторе газ, надо открыть кран газоотводной трубки 4. При этом газ выходит через газоотводную трубку, давление газа в реакторе понижается и кислота опускается из воронки, приходя в соприкосновение с твердым реагентом, — начинается реакция. При разрядке аппарата Киппа кислоту выливают через нижний тубус, твердое вещество извлекают через верхний тубус. Во избежание нарушения герметичности прибора разъединение воронки и сосуда производят только при острой необходимости.

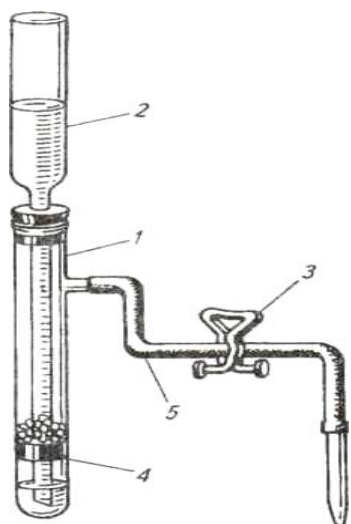


Рис. 16. прибор Д. М. Кирюшкина: 1 — большая пробирка (объемом примерно 40 мл); 2 — цилиндрическая воронка с длинным отро-стком; 3 — зажим; 4 — резиновое кольцо с бо-ковыми прорезами; 5 — газоотводная трубка

В тех случаях, когда не требуется лучать газ в больших объемах, целесооб-разно вместо аппарата Киппа использовать его аналог — малогабаритный прибор по-луавтоматического действия, часто назы-ваемый прибором Д. М. Кирюшкина (рис. 16).

Зарядку прибора производят следующим образом: слегка приподняв воронку 2, помещают на резиновое кольцо 4 твердый реагент; затем пробирку плотно закрывают пробкой и при откры-том зажиме 3 наливают кислоту.

Хранение газов

Для хранения газов используются газометры и газовые бал-лоны. В настоящее время в учебных лабораториях используется модель газометра Г-5.

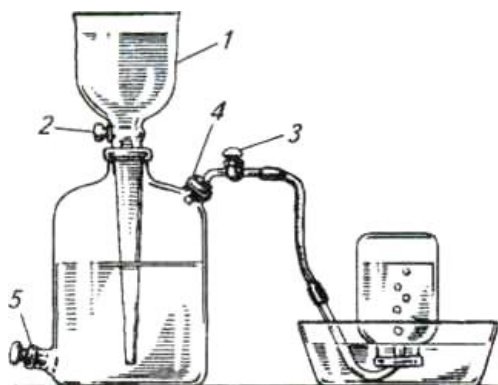


Рис. 17. Наполнение газом газомет-ра: 1 — воронка; 2, 3 — стеклянные краны; 4, 5 — тубусы

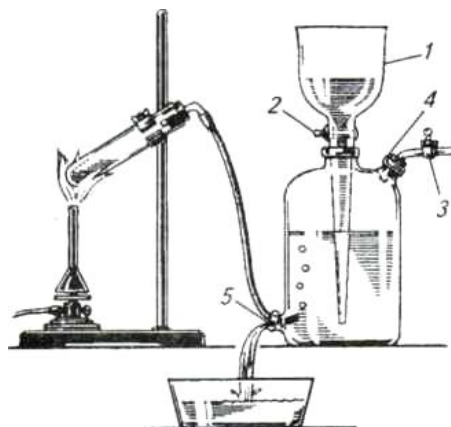


Рис. 18. Наполнение сосуда газом из газометра: 1 — воронка; 2, 3 — стеклянные краны; 4, 5 — тубусы

Газометр (рис. 17) состоит из толстостенного сосуда вме-стимостью 5 л газа и большой воронки 1, длинный конец которой немного не доходит до дна сосуда. Воронка вставляется в сосуд

на шлифе, обеспечивающем герметичность прибора. Сосуд имеет два тубуса 4, 5. Верхний тубус 4 закрывается пробкой с газоотводной трубкой и стеклянным газовым краном 3, пользуясь которым, получают газ из газометра. Нижний тубус 5 служит для заполнения прибора газом и одновременно для слива воды, поэтому он закрывается пробкой с двумя отверстиями для двух газоотводных трубок.

Наполнение газометра газом (рис. 17): предварительно необходимо вытеснить водой весь находящийся в нем воздух, для чего вынимают из верхнего тубуса пробку с газоотводной трубкой, открывают кран 2 на воронке и наливают воду через верхний тубус 4 или через воронку 1. Газометр должен быть заполнен водой доверху. Затем закрывают оба крана, присоединяют одну из трубок в пробке нижнего тубуса к источнику газа (например, к кислородной подушке или прибору для получения газа). Газ поступает в газометр, вытесняя из него воду, которая выливается через вторую трубку нижнего тубуса в стеклянную ванну или в раковину. После наполнения газометра газом примерно на $3/4$ высоты сосуда закрывают отверстия нижнего тубуса.

Чтобы использовать газ, собранный в газометре, его вытесняют водой (рис. 18). Для этого открывают краны 2 и 3. Вода из воронки 1 поступает в газометр и вытесняет газ, который может быть направлен в какой-либо сосуд-приемник.

В газометре хранят газы, малорастворимые в воде и не взаимодействующие с ней, например кислород, азот. *Нельзя хранить в газометре горючие (взрывоопасные) газы: водород, ацетилен, метан, оксид углерода (II) и другие.*

Для работы с газовыми баллонами необходимо помнить, что газ в баллонах (рис. 19) находится под высоким — 15 МПа (150 атм) давлением в сжатом или сжиженном состоянии, поэтому баллоны являются источником повышенной опасности и их нельзя подвер-

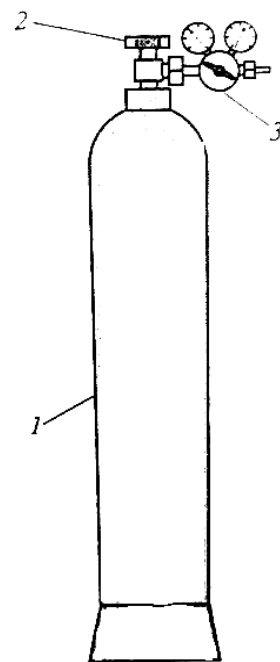


Рис. 19. Газовый баллон: 1 — баллон; 2 — вентиль; 3 — редуктор

гать тепловому воздействию или удару. Баллоны должны быть надежно закреплены и находиться на достаточном удалении от источников тепла.

 *Студентам не разрешается самостоятельно открывать и перемещать газовые баллоны.*

Для снижения давления газа на выходе из баллона устанавливают газовый редуктор 3. Не рекомендуется напрямую подсоединять баллон к прибору, лучше вначале заполнить из баллона промежуточную емкость (газометр или «кислородную» подушку), которую потом можно подсоединить к прибору.

Собирание газов

В лаборатории используют два основных способа собирания газов: путем вытеснения воздуха и путем вытеснения воды. Способы собирания газов определяются их свойствами: растворимостью и химическим взаимодействием с водой, с кислородом воздуха, ядовитостью газа.

Вытеснением воздуха собирают газы, которые не взаимодействуют при обычных условиях с кислородом воздуха. В зависимости от относительной плотности газа по воздуху используют следующие варианты: рис. 20, а — собирание газа с плотностью по воздуху более единицы (например, хлора, оксида азота (IV)), рис. 20, б — собирание газа с плотностью по воздуху менее единицы (водорода, аммиака).

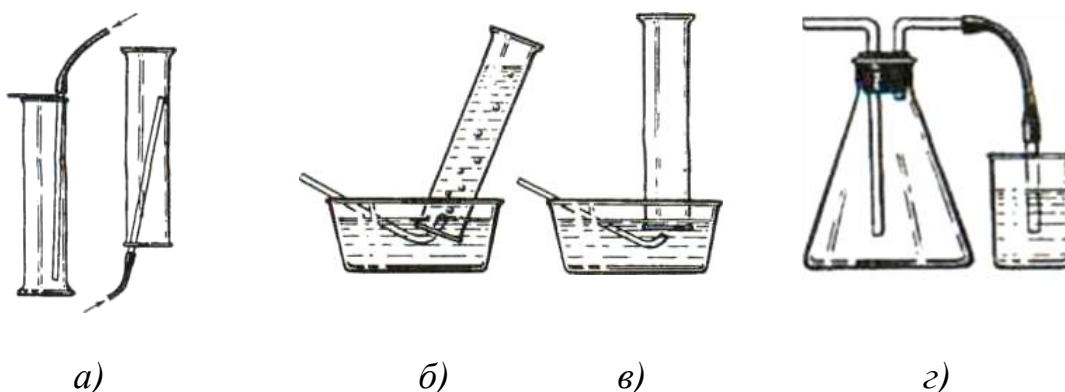


Рис. 20. Собирание газов: а — вытеснением воздуха (газ тяжелее воздуха); б — вытеснением воздуха (газ легче воздуха); в — вытеснением воды; з — собирание ядовитого газа

Вытеснением воды собирают газы, которые не взаимодействуют с водой и плохо в ней растворяются. Собираение газа над водой (рис. 20, в) осуществляют следующим образом. Цилиндр, пробирку или банку заполняют водой и закрывают стеклянной пластинкой так, чтобы в цилиндре не оставалось пузырьков воздуха. Пластинку придерживают рукой, сосуд переворачивают и опускают в стеклянную ванну (кристаллизатор) с водой. Под водой пластинку удаляют, в открытое отверстие сосуда подводят газоотводную трубку. Газ постепенно вытесняет воду из сосуда и заполняет его, после чего отверстие цилиндра (пробирки или банки) под водой закрывают стеклянной пластинкой и сосуд, заполненный газом, вынимают.

Ядовитые газы собирают обычно вытеснением воды, так как при этом легко отметить момент, когда газ целиком заполнит сосуд. Если же необходимо собрать ядовитый газ способом вытеснения воздуха, то для того чтобы избежать попадания его в атмосферу лаборатории, поступают следующим образом.

В колбу (банку или цилиндр) вставляют пробку с двумя газоотводными трубками (рис. 20, г). Через одну трубку, которая доходит почти до дна, впускают газ, конец другой опускают в стакан (банку) с раствором, поглощающим газ. Так, например, для поглощения оксида серы (IV), хлора в стакан наливают раствор щелочи, а для поглощения хлороводорода — воду. После заполнения колбы (банки) газом из нее вынимают пробку с газоотводными трубками и сосуд быстро закрывают пробкой или стеклянной пластинкой, а пробку с газоотводными трубками помещают в газопоглощающий раствор.

Очистка, сушка и поглощение газов

Выходящий из прибора газ может содержать пары воды или мелкие твердые частицы веществ, применяемых для получения газа, а также различные другие газы. В тех случаях, когда требуется чистый и сухой газ, примеси должны быть удалены. Очищают и высушивают газ теми веществами, которые с ним не реагируют, но которые взаимодействуют с примесями.

Рекомендуемые реагенты и поглотители газов от примесей, осушители для газов приведены в табл. 4 и 5 соответственно.

Таблица 4

Рекомендуемые реагенты и поглотители для очистки газов от примесей

Примесь	Реагент или поглотитель
Пары воды	Безводный хлорид кальция Серная кислота, конц. Оксид фосфора(V) Силикагель, цеолиты Гранулированный гидроксид калия или натрия
Кислород	Медная стружка при нагревании Щелочной раствор пирогаллола
Хлороводород	Вода
Бром, йод	Фосфор красный
Оксид азота (II)	Азотная кислота, конц.
Оксид азота (IV)	Раствор гидроксида натрия
Оксид углерода (IV)	Раствор гидроксида натрия
Оксид серы (IV), сероводород	Раствор гидроксида натрия, подкисленный насыщенный раствор перманганата калия
Мышьяковистый водород (арсин)	Подкисленный насыщенный раствор перманганата калия

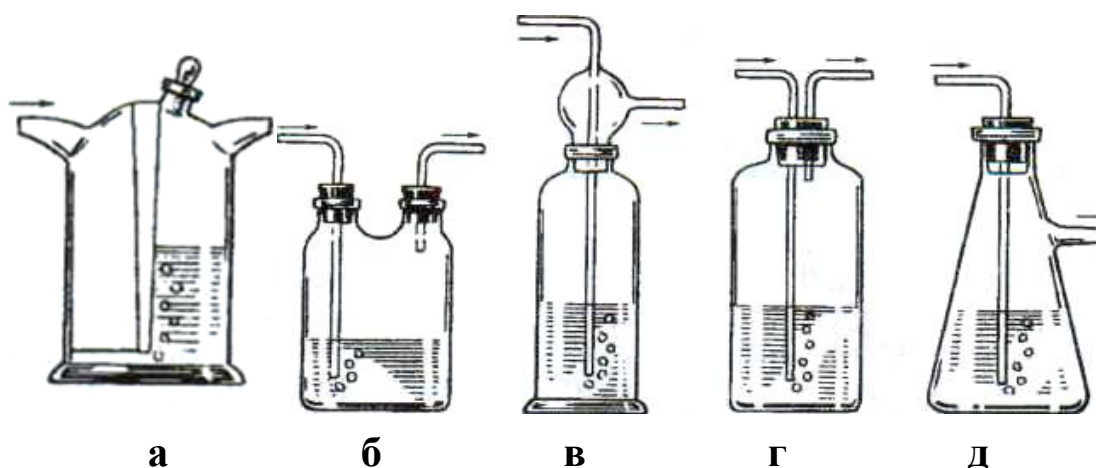


Рис. 21. Скиянки для осушения и промывания газов: а — склянка Тищенко; двугорлая склянка; в, г, д — промывалка

Для осушки газов концентрированной серной кислотой применяют специальные склянки разной конструкции (рис. 21).

Серную кислоту наливают в склянку Тищенко на 1/3 объема и пропускают высушиваемый газ с такой скоростью, чтобы можно было считать пузырьки, проходящие через жидкость.

Для осушения газов с помощью твердых осушителей применяют как склянки Тищенко, так и различной формы колонки и хлоркальциевые трубки (рис. 22). Перед входом и выходом газа помещают слой ваты для задержания частиц вещества-осушителя, увлекаемых потоком газа.

Осушители для газов

Вещество	Давление вод. пара, мм рт. ст. (20 °С)	Примечание
Сульфат меди	1,4	Неприменим для аммиака, используется в основном в эксикаторах
Хлорид кальция	0,2	Не применяется для осушки аммиака и фтороводорода
Гидроксид натрия	0,16	Неприменим для газов, взаимодействующих со щелочами
Сульфат кальция	0,005	Нейтральный
Серная кислота, конц.	0,003	Обладает окислительными свойствами. Не для H_2S , NH_3 , H_2 , HBr
Силикагель	0,002	Регенерируется при 300 °С
Гидроксид калия	0,002	Неприменим для газов, взаимодействующих со щелочами
Оксид фосфора (V)	0,00002	Неприменим для аммиака и галогеноводородов

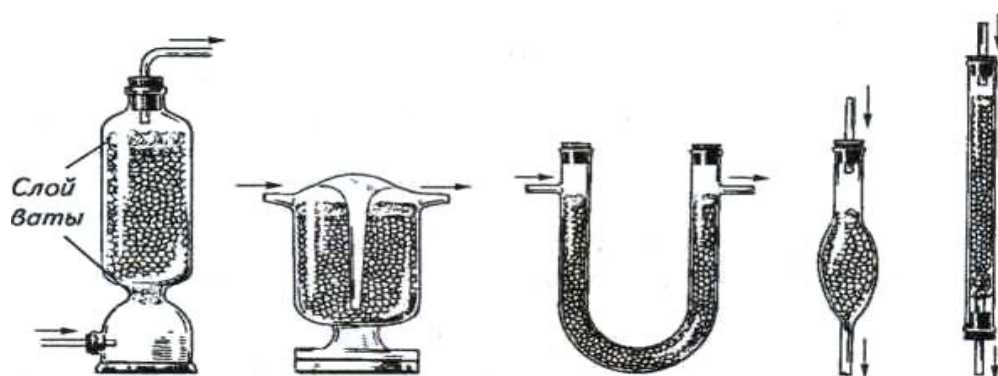


Рис. 22. Хлоркальциевые колонки и трубки

Поглотительные склянки служат для защиты воздуха лаборатории от вредных и неприятно пахнущих газов. Установки для получения таких газов, как хлороводород, оксид серы (IV), хлор, аммиак, заканчиваются поглотительными склянками, заполненными для улавливания хлора, хлороводорода и оксида серы (IV) раствором щелочи, а аммиака – водой.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Назовите известную Вам посуду из тонкого стекла. Каково ее назначение?
2. Для изготовления некой химической посуды используется толстое стекло. Назовите эту посуду и определите ее назначение.
3. Какая фарфоровая посуда используется в химии и каковы области ее применения?
4. Перечислите известную Вам мерную посуду.
5. Каковы правила работы с посудой на шлифах?
6. Как можно очистить посуду от вакуумной смазки?
7. Опишите процедуру мытья и сушки химической посуды.
8. Каковы правила приготовления хромовой смеси?
9. Какие Вам известны градации чистоты реактивов?
10. Каковы правила работы с твердыми щелочами, концентрированными кислотами?
11. Приведите правила измерения и смешения химических реактивов.
12. Какие нагревательные приборы используются в лабораторной практике и каковы их особенности?
13. Сформулируйте правила взвешивания, используемые в химической лаборатории.
14. Как правильно нагревать пробирку, плоскодонную посуду, колбы?
15. Как упаривают раствор?
16. Какие охлаждающие смеси Вам известны?
17. Какие приборы используются в лабораторной практике для получения газов?

18. Опишите устройство аппарата Киппа и процедуру зарядки аппарата Киппа.
19. Какие способы собирания газов Вам известны?
20. Как очищают и осушают газы в лаборатории?
21. Перечислите рекомендуемые реагенты и поглотителями для очистки газов от примесей.
22. Назовите осушители газов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Цель работы. Овладеть методами определения атомной массы элементов, молярной массы вещества в газовом состоянии, молярной массы эквивалентов простых и сложных веществ.

ЗАДАЧИ

1. Усвоить теоретический материал, уметь использовать понятия и законы стехиометрии в практической деятельности, владеть навыками стехиометрических расчетов.
2. Экспериментально определить:
 - атомную массу элемента по правилу Дюлонга и Пти;
 - молярную массу газообразного вещества по его относительной плотности;
 - молярную массу эквивалента металла;
 - молярную массу эквивалента карбоната металла.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Основы атомно-молекулярного учения, основные химические понятия: атом, молекула, простые, сложные вещества. Химический элемент. Изотопы. Относительная атомная масса элемента. Относительная молекулярная масса вещества. Моль, молярная масса элемента или вещества. Основные законы атомно-молекулярного учения. Законы сохранения массы, кратных отношений, постоянства состава, простых объемных отношений. Закон Авогадро. Соединения постоянного и переменного состава. Газовые системы. Газовые законы. Идеальный газ. Уравнение

Менделеева – Клапейрона. Парциальное давление газа в смеси. Относительная плотность газов.

Дайте определения следующих понятий: атом, молекула, элемент, простое вещество, сложное вещество, моль, относительная атомная масса, относительная молекулярная масса, молярная масса, эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалентов вещества, молярный объем эквивалентов газообразных веществ.

Приведите формулировки: закона постоянства состава, закона кратных отношений, закона простых объемных отношений, закона Авогадро, закона эквивалентов, газовых законов.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

- Приведение объема газа к нормальным условиям.
- Вычисление относительной плотности газов.
- Определение молярной массы по плотности газа.
- Вычисление молярной массы газа по молярному объему.
- Определение молярной массы по уравнению Менделеева – Клапейрона.
- Определение средней молярной массы смеси газов по относительной плотности.
- Определение парциальных давлений газов в смеси.
- Определение парциальных давлений газов в смеси по объемной доле газов в смеси и общему давлению.
- Определение объема газа по заданной массе.
- Определение массы газа по заданному объему.
- Вычисление абсолютной массы молекулы вещества.
- Расчет факторов эквивалентности элементов и веществ по химическим формулам.
- Вычисление факторов эквивалентности в химических реакциях.
- Определение молярной массы эквивалента элемента.
- Определение молярной массы эквивалента элемента по его массовой доле в химическом соединении.

Определение молярной массы эквивалента сложных веществ в реакциях обмена.

Определение молярной массы эквивалента сложного вещества по реакции взаимодействия его с другим веществом.

Нахождение простейшей формулы вещества по массовым долям элементов.

Нахождение истинной формулы вещества по массовым долям элементов и молярной массе.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подобрать из сборника задач или составить систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.

2. Решить задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое элемент, атом, молекула, простое вещество? В чем различие этих понятий?

2. Какую информацию несет формула вещества?

3. Чем отличаются простейшая (эмпирическая) и истинная (молекулярная) формула вещества?

4. Сформулируйте основные законы атомно-молекулярного учения и укажите границы их применимости.

5. Как применяется закон сохранения массы в расчетах по уравнениям химических реакций?

6. Почему для химических процессов верен частный случай закона сохранения материи – закон сохранения массы?

7. Объясните различие понятий: «масса атома» и «относительная атомная масса».

8. Чем отличаются понятия «молярная масса» и «относительная молекулярная масса»? Почему численно эти величины совпадают?

9. В каких единицах измеряется физическая величина – количество вещества?

10. Зависит ли число частиц, из которых состоит моль вещества, от его состояния?

11. Что называется эквивалентом вещества?

12. Что такое фактор эквивалентности?
13. Как вычислить молярную массу эквивалентов вещества?
14. Почему молярная масса элемента постоянна, а молярная масса эквивалента может изменяться?
15. Как определяют эквиваленты простых и сложных веществ?
16. Как рассчитать молярный объем эквивалентов газообразного вещества?
17. Какие величины характеризуют газовое состояние?
18. Какая зависимость существует между объемом, давлением и температурой газа?
19. Сформулируйте газовые законы (Бойля – Мариотта, Шарля, объединенный газовый закон, уравнение Менделеева – Клапейрона, закон Авогадро и его следствия).
20. При каких условиях газовые законы, выведенные для идеальных газов, могут быть без большой погрешности применены к реальным газам?
21. Как определяют атомные массы элементов, используя метод Канницаро и правило Дюлонга и Пти?
22. Какие способы определения молярных масс используют в химии?
23. Какие расчетно-экспериментальные методы определения эквивалентов элементов и веществ Вам известны?

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

1. Основные химические понятия

В основе всех современных представлений в химии лежит понятие **химического элемента** как совокупности атомов с одинаковым зарядом ядра, являющейся составной частью простых и сложных веществ.

Атом — это электронейтральная, химически неделимая частица, состоящая из ядра и электронной оболочки.

Несмотря на стабильность, изолированные атомы химических элементов встречаются редко (благородные газы) и существуют только при очень высоких температурах. В обычных усло-

виях они находятся в связанном состоянии, образуя химические соединения с определенной структурой, в основе которой могут лежать атомы, молекулы или ионы.

Молекула — наименьшая электронейтральная частица вещества постоянного состава, определяющая его свойства и способность к самостоятельному существованию. Она состоит из атомов одного или нескольких химических элементов и существует как единая система атомных ядер и электронов.

Атомный или молекулярный ионы — частицы, способные к самостоятельному существованию и образующиеся в результате приобретения атомом или молекулой заряда.

Простое вещество — форма существования химических элементов в свободном состоянии. Оно состоит из атомов одного элемента.

Сложное вещество состоит из атомов разных химических элементов. Его качественный и количественный состав выражается химической формулой. В зависимости от вида реально существующих структурных (формульных) частиц, составляющих простое или сложное вещество, различают вещества с молекулярной и немолекулярной структурой. Молекулярные вещества состоят из молекул, немолекулярные — из атомов, атомных или молекулярных ионов.

Химический эквивалент — это реальная или условная частица элемента или вещества, равноценная одному атому (иону) водорода в реакциях обмена или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

К реальным частицам относят атомы, молекулы, ионы, радикалы и другие, объективно существующие частицы. Условными считают часть молекулы или другой реальной частицы. В ходе реакции эти частицы могут присоединить или заместить только один атом водорода и могут быть обменены только на один такой атом.

Фактор эквивалентности $f_3(X)$ — это число, обозначающее, какая доля реальной частицы эквивалентна одному атому (иону) водорода или одному электрону. Понятие «эквивалент» может быть применимо к элементу, простому и сложному веществам.

Эквивалент как любая частица вещества характеризуется массой и количеством вещества.

Эквивалент простого вещества — атом, молекула или их доля, эквивалентная одному электрону из числа электронов, участвующих в образовании химической связи. Например,

$$\text{Экв}(\text{H}_2) = \frac{1}{2}\text{H}_2$$

(читается: эквивалент простого вещества водорода равен 1/2 молекулы водорода), так как в молекуле H_2 два электрона участвуют в образовании химической связи $f_{\text{Экв}}(\text{H}_2) = \frac{1}{2}$.

$\text{Экв}(\text{O}_2) = \frac{1}{4}\text{O}_2$, $f_{\text{Экв}}(\text{O}_2) = \frac{1}{4}$ (так как в молекуле кислорода четыре электрона участвуют в образовании химической связи).

Эквиваленты веществ определяют на основе конкретной реакции, в которой участвует данное вещество. При проведении ионообменных реакций важно знать эквиваленты кислот, оснований и солей.

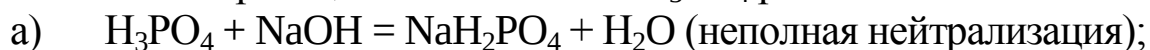
Для кислот в общем случае фактор эквивалентности равен

$$f_{\text{Экв}} = \frac{1}{\text{основность кислоты}}.$$

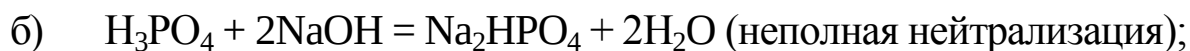
Более точная формула для фактора эквивалентности кислоты:

$$f_{\text{Экв}} = \frac{1}{\text{основность кислоты в данной реакции}}.$$

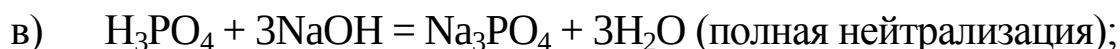
Так, ортофосфорная кислота H_3PO_4 трехосновная, но при неполной нейтрализации (при недостатке щелочи) она может проявлять себя и как одно- или двухосновная кислота, образуя кислые соли. В этих реакциях эквиваленты H_3PO_4 различны:



$$\text{Экв}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{H}_3\text{PO}_4, \quad f_{\text{Экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1;$$



$$\text{Экв}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4, \quad f_{\text{Экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2};$$



$$\text{Экв}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4, \quad f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}.$$

Для оснований в общем случае:

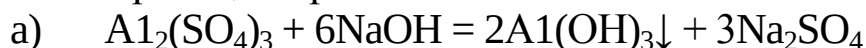
$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{\text{кислотность основания}}.$$

Многокислотные основания (как и многоосновные кислоты) имеют несколько значений фактора эквивалентности в зависимости от конкретной реакции.

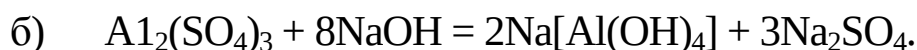
Для средних солей в общем случае: $f_{\text{экв}} = \frac{1}{\text{число ат. (М) в (М)}}$

$$\text{Экв}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{1}{6} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$$

Однако в некоторых реакциях факторы эквивалентности солей могут иметь значения, отличающиеся от рассчитанных по этой формуле. Например, сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при взаимодействии со щелочью в зависимости от ее количества может образовать либо осадок амфотерного гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$, либо растворимый гидроксоалюминат $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Эквиваленты соли в этих реакциях различны:



$$\text{Экв}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{1}{6} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \quad f_{\text{экв}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{1}{6};$$



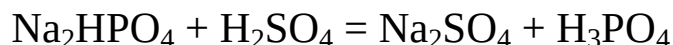
$$\text{Экв}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{1}{8} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \quad f_{\text{экв}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{1}{8};$$

Кислая соль в обменных реакциях может вести себя как *соль* или как *кислота* (в зависимости от партнера), при этом эквиваленты соли могут различаться. Например, гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 может взаимодействовать со щелочью как одноосновная кислота:



$$\text{Экв}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \text{Na}_2\text{HPO}_4, \quad f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 1.$$

С сильной кислотой Na_2HPO_4 реагирует как любой фосфат, образуя ортофосфорную кислоту:



$$\text{Экв}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{HPO}_4, \quad f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{1}{2}.$$

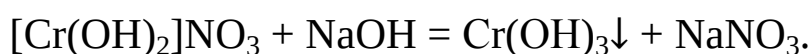
Подобно кислой соли по-разному проявляет себя в реакциях с различными веществами и *основная соль*. Например, нитрат ди-гидроксохрома(III) $[\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{NO}_3$ взаимодействует с избытком кислоты как двухкислотное основание:



$$\text{Экв}[\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{NO}_3 = \frac{1}{2}[\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{NO}_3,$$

$$f_{\text{экв}}[\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{NO}_3 = \frac{1}{2}.$$

В реакции со щелочью эквивалент этой соли равен 1:



В окислительно-восстановительных реакциях эквиваленты веществ определяются числом участвующих в процессе электронов:

$$\text{для окислителя} \quad f_{\text{экв}} = \frac{1}{\text{число } \bar{e}, \text{ принятых 1 ФЭ окислителя}};$$

$$\text{для восстановителя} \quad f_{\text{экв}} = \frac{1}{\text{число } \bar{e}, \text{ отданных 1 ФЭ восстановителя}}.$$

Например, одна формульная единица перманганата калия KMnO_4 в кислотной среде принимает 5 электронов, следовательно, $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$. В нейтральной среде $f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$, так как в этом случае KMnO_4 принимает 3 электрона.

2. *Физические величины, применяемые в химии, и единицы их измерения*

Количественное изучение химических процессов и их закономерностей связано с измерением физических величин. Международная система единиц (СИ), принятая в 1960 г. на XI Генеральной конференции по мерам и весам, включает 7 основных и

27 производных величин и единицы их измерения. Из основных величин в химии наиболее часто используются количество вещества, масса и температура.

Количество вещества ($n(X)$) — размерная физическая величина, характеризующая число структурных единиц, содержащихся в порции вещества. Структурными единицами могут быть атомы, молекулы, ионы, эквиваленты или другие частицы.

Для химических расчетов эта величина имеет особое значение, поскольку характеризует корпускулярную (дискретную) природу вещества и с ее помощью можно описать состав любой системы в любых условиях. Масса не является постоянной величиной, она зависит от скорости движения вещества и изменения его энергии при ядерных превращениях. Кроме того, вещества вступают в химическое взаимодействие не пропорционально их массам, а в соответствии с числом частиц, содержащихся в порции вещества. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль — такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа ^{12}C . Число атомов в этой массе изотопа углерода называется числом Авогадро:

$$N = \frac{m(^{12}\text{C})}{m_a(^{12}\text{C})} = \frac{0,012 \text{ кг}}{1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 6,022 \cdot 10^{23}.$$

Физико-химическая константа, отвечающая этому числу и характеризующая число частиц в 1 моле вещества, называется **постоянной Авогадро**:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Количество вещества эквивалента ($n_e(X)$) — это порция вещества, в которой структурными единицами являются эквиваленты. Единица измерения — моль. Количество вещества эквивалента связано с количеством вещества следующим соотношением:

$$n_e(X) = \frac{n(X)}{f_e(X)}.$$

Масса ($m(X)$) — мера инертности вещества. Для измерения масс макротел используется как системная единица — килограмм (кг), так и дробная — грамм (г) и кратная — тонна (т). Для измерения масс элементарных частиц введена дополнительная единица — атомная единица массы (а. е. м.), равная $1/12$ массы атома изотопа углерода-12:

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

В химии также применяется ряд производных величин, определяемых из основных.

Относительная атомная масса элемента ($A_r(X)$) — безразмерная величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопного состава элемента к $1/12$ массы атома изотопа углерода-12:

$$A_r(X) = \frac{m_a(X)}{\frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C})}.$$

Значения относительных атомных масс элементов приведены в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Относительная молекулярная масса вещества ($M_r(XY)$) — безразмерная величина, равная отношению средней массы молекулы к $1/12$ массы атома изотопа углерода-12:

$$M_r(XY) = \frac{m_M(XY)}{\frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C})}.$$

Молярная масса элемента или вещества ($M(X)$, $M(XY)$) — величина, равная отношению массы элемента или вещества к его количеству вещества:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}, M(XY) = \frac{m(XY)}{n(XY)} [\text{г/моль}].$$

Численное значение молярной массы совпадает со значением относительной молекулярной или относительной атомной массы:

$$\{M(XY)\} = M_r(XY), \{M(X)\} = A_r(X).$$

Молярная масса эквивалента вещества ($M_{\text{э}}(XY)$) — масса одного моля эквивалентов вещества. Единица измерения —

г/моль. Молярную массу эквивалента можно рассчитать, исходя из молярной массы вещества: $M_э(XY) = M(XY) \cdot f_э(XY)$ [г/моль]. Отсюда:

$$M_э(XY) = \frac{m(XY)}{n_э(XY)}, \text{ или } M_э(XY) = \frac{m(XY) \cdot f_э(XY)}{n(XY)}.$$

Объем — производная величина, зависящая от формы тела. Объем твердого вещества неправильной формы определяется как объем вытесненной им из сосуда воды. Объем газа равен объему сосуда, в котором он находится.

Молярный объем газа ($V_m(X)$) — объем одного моля газа, равный отношению объема газа к его количеству вещества:

$$V_m(X) = \frac{V(X)}{n(X)} \text{ [л/моль]}.$$

Согласно следствию из закона Авогадро (см. §3.4) молярный объем любого газа при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$) — величина постоянная, равная 22,414 л/моль.

Молярный объем эквивалента ($V_{mэ}(X)$) — это объем, который при нормальных условиях занимает 1 моль эквивалентов газообразного вещества. Так же, как и молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента связан с известными величинами простыми соотношениями:

$$V_{mэ}(X) = \frac{V(X)}{n_э(X)} = V_m(X) \cdot f_э(X) \text{ [л/моль]}.$$

$$V_{mэ}(H_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль};$$

$$V_{mэ}(O_2) = \frac{1}{4} \cdot 22,4 = 5,6 \text{ л/моль}.$$

Плотность вещества ($\rho(X)$) — величина, равная отношению массы однородного тела к занимаемому им объему:

$$\rho(X) = \frac{m(X)}{V(X)} \text{ [кг/м}^3\text{, г/мл, г/л]}.$$

Относительная плотность паров вещества ($D_v(X)$) — это отношение плотности паров одного вещества (X) к плотности па-

ров другого (Y), либо отношение масс газов, занимающих при данных условиях одинаковый объем. Для нормальных условий — это отношение молярных масс газов:

$$D_y(X) = \frac{\rho(X)}{\rho(Y)} = \frac{m(X)}{m(Y)} = \frac{M(X)}{M(Y)}.$$

Температура (T) является одним из параметров состояния вещества, характеризующим меру его внутренней энергии. В СИ она измеряется по термодинамической шкале в кельвинах (K). Допускается измерение температуры по шкале Цельсия в градусах. Значения градусов Цельсия и Кельвина совпадают, однако нулевые точки шкал отличаются на 273,15°. Перевод значения температуры из шкалы Цельсия в термодинамическую проводится по формуле $T = 273 + C$.

Давление (P) — величина, равная отношению силы, действующей перпендикулярно к поверхности, к площади этой поверхности:

$$P = \frac{F}{S} [H/m^2 = Pa].$$

Для расчетов реакций с участием газовых смесей важной величиной является **парциальное давление газа в смеси (p(X))** — давление, которое он бы создавал, если при тех же условиях занимал объем, равный объему газовой смеси. Парциальное давление газа пропорционально числу его молекул, содержащихся в данном объеме смеси. Общее давление газовой смеси газов А и Б есть сумма парциальных давлений всех компонентов:

$$P = p(A) + p(B).$$

Массовая доля компонента в смеси (ω(X)) — отношение массы компонента к общей массе системы:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{сист.})}.$$

Молярная доля компонента (χ(X)) — отношение количества вещества компонента к общему количеству вещества системы:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{n(\text{сист.})}.$$

Объемная доля компонента ($\varphi(X)$) — отношение объема компонента к общему объему системы:

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(\text{сист.})}.$$

Три последние величины выражаются в процентах или долях от единицы. Газовые смеси часто характеризуют величиной их **средней молярной массы**, равной сумме произведений молярной массы на объемную (или мольную) долю газов:

$$M_{\text{ср}} = M_1\varphi_1 + M_2\varphi_2 + \dots + M_i\varphi_i.$$

3. Основные стехиометрические законы, применяемые для химических расчетов

Раздел химии, изучающий количественные соотношения атомов элементов в веществах, а также веществ в химических реакциях, называют **стехиометрией**. Основополагающими законами стехиометрии являются законы сохранения массы вещества, постоянства состава вещества и закон эквивалентов.

Закон постоянства состава был сформулирован в 1799 г. Ж. Л. Прустом: каким бы способом ни было получено вещество, его химический состав остается постоянным.

В 1803 г. Дж. Дальтон подтвердил его справедливость, открыв **закон кратных отношений**: если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то их массы относятся между собой как небольшие целые числа.

В настоящее время установлено, что закон постоянства состава справедлив только для веществ молекулярного строения. Несмотря на некоторые ограничения применения, эти законы позволяют считать, что каждому веществу присуща только одна формула, выражающая его состав. Таким образом, по данным о массовом соотношении элементов в веществе можно составить его формулу и наоборот.

Закон сохранения массы веществ, открытый в 1756 г. М. В. Ломоносовым, гласит: масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

На основании законов постоянства состава и сохранения массы производят вычисления по уравнениям реакций с коэффициентами при формулах, отражающих соотношения количества вещества реагентов и продуктов, и рассчитывают количество вещества, массу или объем любого участника реакции.

Современная формулировка **закона эквивалентов** очень проста: количества вещества эквивалентов всех участников реакции равны.

Из закона эквивалентов следует очень важный вывод, который широко используется для расчетов массовых соотношений веществ в реакции, не прибегая к расчетам по уравнению реакции: **массы реагирующих веществ и продуктов реакции относятся между собой как молярные массы их эквивалентов.**

4. Газовые законы, применяемые для химических расчетов

Газовое агрегатное состояние вещества характеризуется четырьмя параметрами: температурой (T), давлением (P), объемом (V) и массой (m). При проведении химических расчетов считают, что поведение всех газов сходно: их молекулы далеко удалены друг от друга, практически не испытывают сил взаимного притяжения, быстро и хаотически движутся. Такой газ называют **идеальным**, его состояние описывается следующими законами.

Закон Авогадро. В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул. Из закона Авогадро имеются два следствия:

- 1) одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковый объем;
- 2) один моль любого газа ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекул) при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$) занимает объем $22,414 \text{ л}$, $V_m = 22,414 \text{ л/моль}$.

Второе следствие наиболее часто используется для химических расчетов.

Закон Бойля — Мариотта. При постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}, \text{ или } PV = \text{const, при } m = \text{const и } T = \text{const.}$$

Закон Гей-Люссака. При постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален температуре по шкале Кельвина:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \text{ или } \frac{V}{T} = \text{const, при } m = \text{const и } P = \text{const.}$$

Закон Шарля. При постоянном объеме давление газа прямо пропорционально температуре по шкале Кельвина:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \text{ или } \frac{P}{T} = \text{const, при } m = \text{const и } V = \text{const.}$$

Все названные законы можно объединить, в результате чего был получен **объединенный газовый закон**: для данной массы газа произведение давления на объем, отнесенное к его абсолютной температуре, — величина постоянная:

$$\frac{PV}{T} = \text{const при } m = \text{const.}$$

Соотношение, связывающее все четыре параметра, выражается **уравнением состояния газа Менделеева — Клапейрона**:

$$PV = nRT, \text{ или } PV = \frac{m}{M} RT.$$

Это уравнение наиболее часто используется при решении задач, условия которых предполагают получение газа в лабораторных условиях, поскольку для химических расчетов необходимо брать объем газа, приведенный к объему газа при нормальных условиях.

Опыт 1. Определение атомной массы металла по правилу Дюлонга и Пти

Согласно экспериментальным наблюдениям, для простых, твердых веществ произведение атомной массы и удельной теплоемкости постоянно и не зависит от природы элемента:

Атомная масса элемента · Удельная теплоемкость $\approx 26,4 \cdot 10^3$ Дж/(моль · К)

Для нахождения атомной массы экспериментально определяют удельную теплоемкость простого вещества. **Правило Дюлонга и Пти** применимо только к элементам с атомными массами не меньше 35. Для легких элементов имеют место большие отклонения. Теоретическую основу для правила Дюлонга и Пти дает кинетическая теория, некоторые отклонения от правила объясняются квантовой теорией. Между молярной массой эквивалента, атомной массой элемента и валентностью имеется зависимость:

атомная масса элемента = молярная масса эквивалента · валентность

Пользуясь этой зависимостью, можно определить точную атомную массу элемента. Рассмотрим использование правила Дюлонга Пти на конкретном примере.

Пример. Оксид металла содержит 15,44% кислорода. Удельная теплоемкость металла равна 0,31 Дж/г. Определить атомную массу металла.

Приближенное значение атомной массы

$$A = \frac{26,4}{0,31} \approx 86,2 \text{ (г/моль)}.$$

Молярная масса эквивалента металла

$$M_3 = \frac{(100 - 15,44) \cdot 8,00}{15,44} = 43,82 \text{ (г/моль)}.$$

Валентность металла (валентность может выражаться целым числом)

$$B = \frac{86,2}{43,82} = 1,84 \approx 2.$$

Точное значение атомной массы

$$A = 43,82 \cdot 2 = 87,64 \text{ (г/моль)}.$$

Другим методом определения атомной массы элемента является **метод Канницаро**. В основе метода Канницаро лежит определение относительных молекулярных масс и массового состава возможно большего числа соединений данного элемента. По полученным данным находят возможные значения $A_r(X)$ из пропорции:

$$M_r - 100\%; \quad A_r - \omega\%; \quad A_r = M_r \frac{\omega\%}{100\%}.$$

Наименьшее из полученных значений принимают за истинную относительную атомную массу элемента.

Выполнение опыта

В данной работе и последующих работах используется простейший калориметр (рис. 23), состоящий из наружного стакана 1 и внутреннего стакана 2, установленного на теплоизолирующей подставке. Стакан 2 выполняет роль калориметрического сосуда, а воздушная прослойка между стаканами 1 и 2 играет роль теплоизолирующей защитной оболочки. Калориметр закрывается крышкой 3 с отверстиями для термометра 4, мешалки 5 для выравнивания температуры в объеме и воронки 6 для внесения вещества.

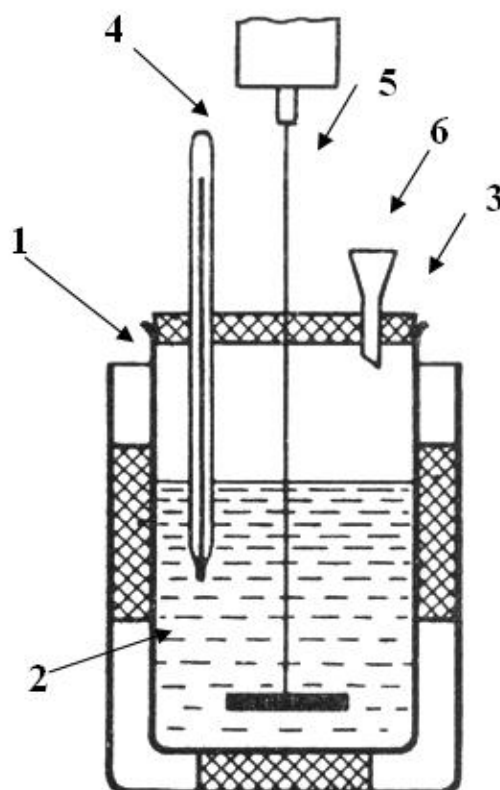


Рис. 23. Калориметр

Необходимо собрать калориметр согласно рис. 23. В стакан емкостью 250 мл налить 100—150 мл воды и нагреть ее до кипения. На техно-химических весах взвесить (с точностью до 0,1 г) исследуемый металл, привязать этот металл на ниточку и опустить на 10—15 мин в кипящую воду. Взвесить внутренний стакан калориметра (2). Налить в него 100—150 мл воды и еще раз взвесить. Поместить этот стакан на его место в приборе и определить температуру воды. Выдержанный в кипящей воде металл (т.е. нагретый до 100° С) быстро пе-

перенести в воду калориметра, прикрыть калориметр картонкой и, помешивая термометром, установить наивысшую температуру, которую примет вода за счет теплообмена с металлом. Количество теплоты, отдаваемой металлом:

$$q_1 = m_1 \cdot C \cdot (100 - t_2).$$

Количество теплоты, получаемой водой калориметра:

$$q_2 = m_2 \cdot 4,184 \cdot 10^3 \cdot (t_2 - t_1).$$

Количество теплоты, получаемой стаканом калориметра:

$$q_3 = m_3 \cdot 0,753 \cdot 10^3 \cdot (t_2 - t_1).$$

В этих уравнениях: m_1 — масса металла; m_2 — масса воды в калориметре; m_3 — масса внутреннего стакана калориметра; t_1 — начальная температура воды в калориметре; t_2 — температура воды после теплообмена; C — удельная теплоемкость металла; $0,753 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$ — удельная теплоемкость стекла; $4,184 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$ — удельная теплоемкость воды. Уравнение теплового баланса: $q_1 = q_2 + q_3$, или

$$m_1 \cdot C(100 - t_2) = m_2 \cdot 4,184 \cdot 10^3(t_2 - t_1) + m_3 \cdot 0,753 \cdot 10^3(t_2 - t_1).$$

Отсюда удельная теплоемкость металла:

$$C = \frac{m_2 \cdot 4,184(t_2 - t_1) + m_3 \cdot 0,753 \cdot 10^3 \cdot (t_2 - t_1)}{m_1 \cdot (100 - t_2)}.$$

Пользуясь законом Дюлонга и Пти, по найденной удельной теплоемкости металла вычислить приближенную величину его атомной массы.

Узнать у преподавателя молярную массу эквивалента взятого металла, определить его точную атомную массу. Вычислить относительную ошибку определения удельной теплоемкости металла. Полученные результаты записать следующим образом:

Данные опыта	Результаты
Масса металла (m_1), г Масса внутреннего стакана колориметра с водой (m_2), г Масса воды в калориметре (m_3), г Температура нагретого металла, °С Начальная температура воды в калориметре (t_1), °С Температура воды после теплообмена (t_2), °С Удельная теплоемкость воды, $\frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{К}}$ Удельная теплоемкость стекла, $\frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{К}}$ Удельная теплоемкость металла, $\frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{К}}$ Приближенная атомная масса металла, г/моль Точная атомная масса металла, г/моль Ошибка определения удельной теплоемкости, %	

Опыт 2. Определение молярной массы диоксида углерода (IV)

Один из экспериментальных способов определения молекулярной массы газообразного вещества основан на определении его относительной плотности по воздуху. Для этого используем оксид углерода (IV), который легко может быть получен в лаборатории реакцией между мрамором и разбавленной соляной кислотой:

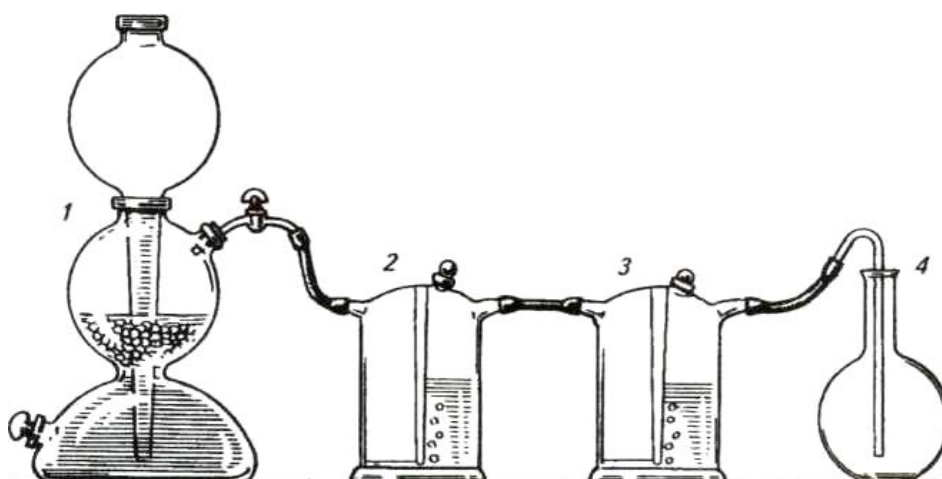
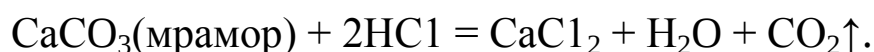


Рис. 24. Установка для получения и очистки оксида углерода (IV): 1 — аппарат Киппа; 2, 3 — поглотительные склянки; 4 — колба-приемник

Лабораторная установка для получения CO_2 (рис. 24) состоит из аппарата Киппа 1, заряженного кусками мрамора и соляной кислотой, а также двух последовательно соединенных поглотительных склянок 2 и 3: склянка 2 заполнена водой для очистки проходящего оксида углерода (IV) от хлороводорода и от механических примесей, склянка 3 — концентрированной серной кислотой для осушки газа. Для собирания оксида углерода (IV) используется колба 4 емкостью примерно 250 мл.

Выполнение опыта

Возьмите чистую сухую колбу емкостью 250 мл. Подберите к ней резиновую пробку и отметьте уровень, до которого входит пробка в горло колбы (наденьте на горло колбы резиновое кольцо или сделайте метку карандашом по стеклу). Взвесьте колбу с пробкой с точностью до 0,01 г и запишите результат (m_1). Наполните колбу оксидом углерода (IV), опустив газоотводную трубку до дна колбы. Проверьте полноту заполнения колбы оксидом углерода (IV), поднеся к отверстию колбы горящую лучину. Закройте колбу пробкой (она должна входить на ту же глубину, что и при первом взвешивании колбы) и вновь взвесьте. Чтобы быть уверенным в том, что воздух из колбы полностью вытеснен и она целиком наполнена оксидом углерода (IV), надо, взвесив колбу с CO_2 , еще раз на несколько минут опустить в нее газоотводную трубку, пропустить газ и вновь взвесить колбу, повторяя эту операцию до получения постоянной массы колбы с газом. Запишите значение массы колбы с оксидом углерода (IV) — m_2 .

Определите объем колбы, наполнив ее водой до отметки, измерьте затем объем воды мерным цилиндром и запишите результат (V). Полученные результаты запишите в рабочий журнал в виде таблицы:

Масса колбы с углекислым газом, г	
Масса колбы с воздухом, г	
Атмосферное давление (по барометру), мм рт. ст.	
Температура, К	
Объем воздуха в колбе при условиях опыта, мл	
Объем воздуха в колбе при нормальных условиях, мл	
Масса воздуха в объеме колбы, г	
Масса пустой колбы, г	
Масса углекислого газа в объеме колбы, г	
Рассчитанное значение молярной массы углекислого газа	
Точное значение молярной массы углекислого газа	
Относительная ошибка определения молекулярной массы, %	

Опыт 3. Определение молярной массы эквивалентов металлов

Существуют различные расчетно-экспериментальные способы определения молярной массы эквивалентов элементов и веществ, основанные на законе эквивалентов.

1. В аналитическом методе используются данные о количественном составе вещества (процентном содержании элементов).

2. Метод прямого определения эквивалента и $M_{\text{экв}}$ заключается в прямом синтезе кислородного или водородного соединения элемента, причем используются данные о массах или объемах взаимодействующих веществ.

3. Метод вытеснения водорода применим для определения эквивалентов металлов, способных вытеснять водород из воды, а также из водных растворов кислот и щелочей.

4. Метод косвенного определения эквивалента – это определение эквивалента элемента по любому другому элементу (кроме кислорода или водорода), эквивалент которого известен.

5. Электрохимический метод, использующий данные электролиза.

Выполнение опыта

Экспериментальное определение молярных масс эквивалентов элементов сводится к установлению состава их водородных или кислородных соединений. Для установления молярных масс эквивалентов активных металлов можно измерять объем водорода, выделяющийся при их взаимодействии с кислотой.

Для проведения опыта использовать прибор, изображенный на рис. 25. По уравнению реакции металла с кислотой рассчитать, какая должна быть навеска металла, чтобы объем выделившегося водорода не превышал емкости бюретки.

Взвесить необходимое количество металла с точностью 0,001 г, залить в одно из колен реакционного сосуда с помощью воронки, рассчитанное для растворения взятого металла, количество (по объему) 20% соляной кислоты, добавив 25% избытка.

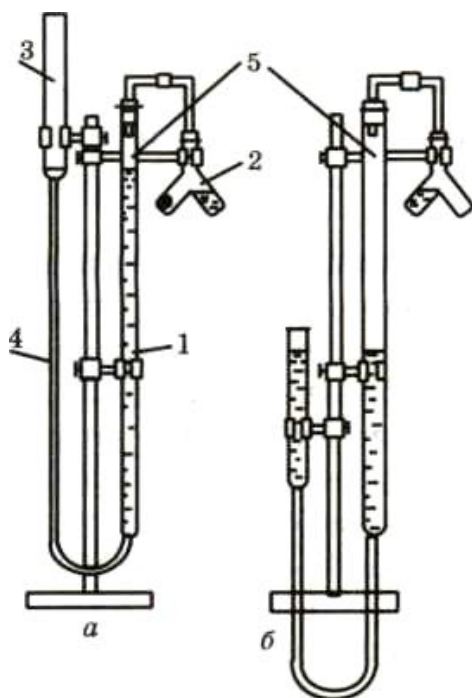


Рис. 25. Установка для определения молярной массы эквивалента: *а* — установка до начала эксперимента; *б* — установка в конце эксперимента; 1 — бюретка; 2 — двухколенная пробирка; 3 — уравнильный сосуд; 4 — соединительная резиновая трубка; 5 — начало шкалы бюретки

Во второе колено реакционного сосуда аккуратно перенести навеску металла. Уровень воды в бюретке довести до метки «0» с помощью уравнильного сосуда, поднимая или опуская его (нижний уровень мениска воды должен быть на уровне глаз). Закрывать реакционный сосуд пробкой и проверить прибор на герметичность. Для этого опустить уравнильный сосуд так, чтобы уровень воды в нем был ниже уровня воды в бюретке на 15 – 20 см и в таком положении закрепить. Уровень в бюретке несколько изменится и останется без изменения, если прибор герметичен. При возвращении уравнильного сосуда на прежнее место вода в бюретке должна быть на нулевом уровне.

Повернуть пробирку Освальда так, чтобы кислота перелилась в колено с металлом. Водород, выделяющийся в результате реакции взаимодействия металла с раствором кислоты, вытесняет из бюретки воду. Уравнительный сосуд при этом надо опускать и во время опыта стараться удержать воду в нем и бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора все время близким к атмосферному. Записать показания барометра и термометра. Когда весь металл растворится, прекратить понижение уровня воды в бюретке. Окончательный отсчет показаний на бюретке сделать после того, как пробирка с реакционной смесью охладится до комнатной температуры. Вычислить, чему равен эквивалент взятого металла. При этом учитывать, что выделяющийся при реакции металла с кислотой водород содержит примесь паров воды. Поэтому давление газа в системе представляет сумму парциальных давлений водорода и насыщенного водяного пара

$$P_{\text{атм}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Значения давлений насыщенного водяного пара при различных температурах приведены ниже.

Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

t, °C	P _{H₂O} , мм рт.ст	t, °C	P _{H₂O} , мм рт.ст
15	12, 788	21	18, 650
16	13, 634	22	19, 827
17	14, 530	23	21, 068
18	15, 477	24	22, 377
19	16, 477	25	23, 756
20	17, 535	26	25, 209

Рассчитайте молярную массу эквивалента металла несколькими способами. Сравните найденные значения с истинным. Результаты измерений и вычислений записать по следующей форме:

Данные опыта	Результат
Масса металла, г Атмосферное давление, мм рт.ст Температура, °С Давление водяного пара, мм рт.ст Уровень воды в бюретке до опыта, мл Уровень воды в бюретке после опыта, мл Объем водорода в условиях опыта, мл Объем водорода при нормальных условиях, мл Масса выделившегося водорода, г Величина ошибки определения эквивалента, %	

Опыт 4. Определение эквивалентов карбонатов

В основе определения лежит реакция взаимодействия карбоната с избытком соляной кислоты. Измерив объем выделившегося при реакции диоксида углерода, можно вычислить молярную массу эквивалента взятого вещества, так как при взаимодействии эквивалентной массы карбоната с соляной кислотой образуется 11, 2 л CO_2 (н.у.). Опыт проводят в приборе, используемом для определения молярной массы эквивалента металла.

Выполнение опыта

Мерную бюретку и уравнительный сосуд заполнить насыщенным раствором поваренной соли, в котором растворимость CO_2 меньше, чем в воде. В бюксе взвесить 0,25–0,30 г карбоната (объем выделившегося газа не должен превышать объема бюретки!). В реакционный сосуд налить 8–10 мл 4н HCl и в другое колено высыпать навеску карбоната. Пустой бюкс повторно взвесить (для чего?). Плотнo закрыть реакционный сосуд пробкой. Прибор проверить на герметичность (см. предыдущую работу) и провести реакцию, фиксируя уровни жидкости в бюретке перед реакцией и после ее завершения. Отметить атмосферное давление и температуру во время опыта. Рассчитать молярную массу эквивалента карбоната.

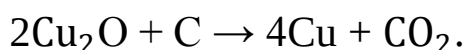
Результаты измерений и вычислений записать по следующей форме:

Данные опыта	Результат
Масса пустого бюкса, г Масса бюкса с карбонатом, г Масса карбоната, г Объем раствора кислоты, мл Объем выделившегося CO ₂ , мл Масса выделившегося CO ₂ , г Температура, °C Молярная масса эквивалента карбоната Молярная масса эквивалента металла, входящего в состав карбоната Предполагаемый металл Относительная ошибка определения молярной массы эквивалента карбоната	

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Где содержится больше атомов, в 1 г бора или в 1 г алюминия? Сколько атомов каждого из этих элементов содержится в указанном количестве вещества? Где содержится больше атомов, в 1 моле бора или в 1 моле алюминия?

2. Наиболее распространенная медная руда содержит Cu₂O; ее превращают в металлическую медь путем нагревания с углеродом в виде кокса или древесного угля. Реакция протекает по уравнению



Каково относительное содержание меди по весу в Cu₂O (в %)? Сколько граммов меди приходится на 1 кг чистой руды? Сколько граммов углерода требуется для проведения полной реакции с 1 кг медной руды? Сколько при этом выделяется диоксида углерода (в граммах и в молях)? Покажите на основании Ваших расчетов, что суммарная масса руды и углерода совпадает с суммарной массой меди и CO₂ после реакции.

3. Котел для кипячения воды объемом 8 л рассчитан на давление 1000 атм. Если в котле находится 1,50 кг водяного пара, при какой температуре он может взорваться?

4. Концентрация монооксида углерода CO в сигаретном дыму достигает 20 000 миллионных долей млн⁻¹ по объему.

Вычислите парциальное давление монооксида углерода в 1 л сигаретного дыма, имеющего давление 1,00 атм.

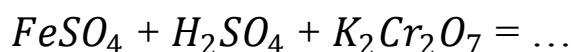
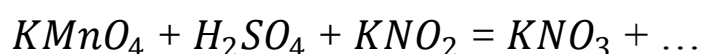
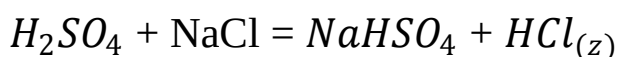
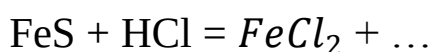
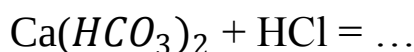
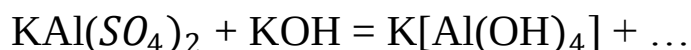
5. 0,750 г газа при давлении 0,976 атм. и 20°C занимает объем 4,62 л? Что это за газ?

6. Образец газа объемом 1,12 л при 0°C и давлении 0,500 атм имеет массу 0,400 г. Этот газ содержит 25 мас. % водорода и 75 мас. % углерода. Чему равна молярная масса газа? Какова его эмпирическая и молекулярная формулы?

7. Вещество имеет состав: 36,36% O, 9,12 % H, 54,52 C. При сжигании 1,21 г вещества в избытке кислорода было получено 0,99 г H_2O и 2,31 г CO_2 . Пары вещества были взвешены в колбе при 20°C и $9,33 \cdot 10^4$ Па. Емкость колбы 393 мл, масса колбы с воздухом 48,369 г, масса колбы с парами вещества 48,537 г. Вычислите молярную массу вещества.

8. Определите металл и его атомную массу на основании следующих сведений. При электролизе соли металла током силой 4,4 А за 1 ч 12 мин 22 с выделилось 1,782 г металла. Это количество металла было превращено в компактный кусок, который нагрели от 20 до 100°C, при этом было затрачено 128,8 Дж теплоты. При растворении 0,395 г металла в 15 мл 20% HCl выделилось 540,8 мл водорода (объем измеряли при 20°C и давлении 98 686 Па). При окислении кислородом 1,387 г этого металла получилось 2,62 г оксида. Какова погрешность в определении атомной массы?

9. Определите эквивалентные массы реактивов и продуктов в следующих реакциях (предварительно составьте полные уравнения и подберите коэффициенты):



10. Вычислите молярную массу эквивалента фосфористой кислоты если на нейтрализацию 0,471 г ее израсходовано 0,644 г КОН.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Цель работы. Овладеть методами определения тепловых эффектов различных процессов. Научиться применять законы термодинамики для интерпретации химических процессов.

ЗАДАЧИ

1. Усвоить теоретический материал и методику проведения типовых термохимических расчетов.

2. Экспериментально определить (варианты задач указываются преподавателем):

- интегральные теплоты растворения солей;
- тепловые эффекты реакций осаждения солей;
- тепловые эффекты реакций нейтрализации.

3. Овладеть приёмами планирования и решения экспериментальных термохимических задач.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Первый закон термодинамики, применение в химии: закон Гесса, следствия из закона Гесса. Стандартное состояние вещества, стандартные энтальпии образования. Термохимические расчёты, основанные на законе Гесса, цикл Борна – Габера. Теплоёмкость веществ, зависимость теплового эффекта от температуры, теплоёмкость одно-, двух- и многоатомных идеальных газов, твердых тел, теоретическое объяснение правила Дюлонга и Пти. Понятие о равновесных процессах в химической термодинамике.

Самопроизвольное и несамопроизвольное протекание процессов. Второй закон термодинамики. Изменение энтропии в различных процессах (химическая реакция, нагревание вещества,

фазовый переход). Третий закон термодинамики. Расчет абсолютных значений энтропии.

Критерии самопроизвольного протекания химических процессов в различных системах. Энергия Гиббса. Понятие о химическом потенциале. Термодинамический вывод закона действующих масс. Уравнение изотермы химической реакции. Зависимость константы равновесия от температуры. Принцип Ле Шателье.

Дайте определения следующих понятий: термодинамическая система, изолированная система, закрытая система, открытая система, экстенсивные свойства системы, интенсивные свойства системы, параметры системы, температура, теплота, работа, теплоемкость (удельная, молярная), функция состояния системы, внутренняя энергия, энтальпия, тепловой эффект химической реакции, стандартные условия, стандартное состояние, стандартная энтальпия образования соединения, энтропия, энергия Гиббса.

Приведите формулировку основных законов термодинамики. Сформулируйте закон Гесса.

 Как можно объяснить справедливость этого закона, если исходить из того, что энтальпия есть функция состояния системы? Почему энтальпия реакции зависит от фазового состояния веществ – участников реакции?

Приведите частные формулировки второго закона термодинамики, позволяющие давать ответ на вопрос о возможности и направлении самопроизвольных процессов. Какие возможности для ответа на этот вопрос даёт энтропия как функция состояния системы? Какова роль третьего закона термодинамики в определении абсолютных значений энтропии веществ?

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Вычисление стандартных теплот (энтальпий) образования веществ по тепловым эффектам реакций и тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования реагирующих веществ.

Расчет теплового эффекта реакции по стандартным теплотам сгорания реагирующих веществ.

Расчеты, основанные на взаимосвязи внутренней энергии и энтальпии.

Вычисление изменения энергии Гиббса. Определение возможности протекания процесса по величине изменения энергии Гиббса.

Вычисление изменения энтропии различных процессов. Определение возможности протекания процесса по величине изменения энтропии реакции.

Вычисление изменения энергии Гиббса химической реакции по значениям стандартных энтальпий и энтропий реагирующих веществ.

Применение термодинамических функций для характеристики свойств и реакционной способности веществ.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Охарактеризуйте, что является предметом изучения термохимии и термодинамики. Что позволяет предсказывать химическая термодинамика в отношении химических реакций?

2. В чем различие между изолированными, закрытыми и открытыми системами? Приведите примеры для каждого из перечисленных типов систем. Можно ли колбу с раствором, в котором протекает химическая реакция, отнести к системам закрытого типа? Имеет ли при этом значение фазовое состояние реагентов и продуктов реакции?

3. Объясните, почему нельзя определить абсолютную величину внутренней энергии системы.

4. Можно ли закон Гесса считать следствием первого закона термодинамики? Какие ограничения накладывают на понятие «тепловой эффект реакции»? Как определяют знак теплового эффекта на основе термодинамической и термохимической систем знаков?

5. Какие условия в термодинамике называют стандартными? Можно ли сказать, что изменение энтальпии, найденное при давлении 1 атм и температуре 400 К, относится к стандартным условиям?

6. Как можно выразить взаимосвязь между теплотой, массой вещества и изменением температуры системы? Если одно и то же

тело нагревалось при разных температурах, но величина ΔT во всех случаях была одинаковой, то будет ли при этом одинаковой величина q ?

7. Опишите конструкцию калориметра – прибора для измерения тепловых эффектов химических реакций. Как производится в нём измерение теплового эффекта реакции? Что означает понятие «теплоемкость калориметра», как её можно определить и как её значение используют при вычислении теплового эффекта реакции?

8. Если известны значения энтальпий образования всех веществ – участников реакции, то можно вычислить изменение энтальпии в результате реакции (энтальпию реакции). Каков порядок вычисления ΔH° реакции? Какую роль при вычислении этой величины играют стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции?

9. В справочных таблицах приводятся значения стандартных энтальпий образования веществ, которые справедливы только при стандартных условиях и $T = 298 \text{ K}$. Как поступают при вычислении энтальпий реакций ΔH°_T , протекающих при температурах, отличных от 298 K ? При заданной температуре вещество может находиться в ином фазовом состоянии, чем при 298 K . Как учитывают фазовые переходы при вычислении величин ΔH°_T ?

10. В каких системах энтропия может однозначно определять направление процессов и какова формулировка второго закона термодинамики для данного типа систем?

11. Приведите уравнения, являющиеся основой для определения энергии Гиббса. Для каких систем и процессов удобно использовать энергию Гиббса? Как величина ΔG определяет направление самопроизвольных процессов и состояние равновесия?

12. Концентрации веществ или парциальные давления в системе в исходном состоянии могут быть заданы произвольно. Для этого состояния можно вычислить величину Q (отношение концентраций веществ или парциальных давлений газов). Какую информацию можно получить, сопоставляя значения Q и K для одной и той же системы? Какова взаимосвязь между ΔG (нестандартные условия) и ΔG° (стандартные условия)? При каком значении Q устанавливается равенство $\Delta G = \Delta G^\circ$?

13. Используя уравнение $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ для качественной оценки направления самопроизвольного протекания химической реакции, принято выделять и сопоставлять роль «энтальпийного фактора» и «энтропийного фактора». Покажите, как учет этих факторов позволяет предсказать направление реакции при разных температурах: низких и достаточно высоких. Приведите примеры реакций, которые изменяют своё направление с повышением температуры.

14. В чем состоят особенности методики вычисления величины ΔG° для химических реакций, протекающих в водных растворах? Что выражает интегральная энтальпия растворения веществ? Как определяют функции состояния отдельных видов ионов в водных растворах?

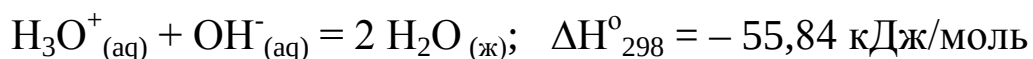
ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, является количественной мерой изменения энтальпии системы ΔH :

$$Q_p = \Delta H.$$

В случае экзотермической реакции $\Delta H < 0$ (система отдаёт теплоту во внешнюю среду), а в случае эндотермической, идущей с поглощением теплоты системой, $\Delta H > 0$.

По **закону Гесса**, энтальпия необратимой реакции, протекающей при постоянных давлении и объёме, не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы. Иными словами, энтальпия реакции, протекающей в указанных условиях, зависит только от вида или состояния исходных реагентов и продуктов реакции и не зависит от пути процесса. Закон Гесса используется для расчета тепловых эффектов и изменения энтальпии химических реакций. Энтальпия нейтрализации определяется реакцией



В стандартных условиях, независимо от того, какая сильная кислота и какое сильное основание взяты в качестве реагентов,

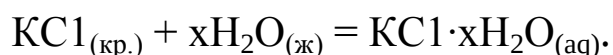
энтальпия реакции нейтрализации всегда имеет одинаковое значение.

Процесс растворения соли условно можно разбить на два этапа: разрушение кристаллической решетки соли и взаимодействие ионов соли с молекулами растворителя (сольватация). Разрушение кристаллической решетки сопровождается эндотермическим тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{cr}} > 0$), а сольватация – экзотермическим ($\Delta H_{\text{solv}} < 0$). Изменение энтальпии в процессе растворения соли определяется соотношением энтальпии кристаллической решетки ΔH_{cr} и энтальпии сольватации ΔH_{solv}

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{cr}} + \Delta H_{\text{solv}} .$$

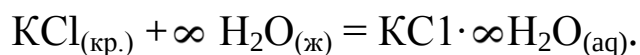
Энтальпия растворения – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе растворения при постоянном давлении, рассчитанное на единицу массы (г) или количества вещества (моль). Энтальпия растворения зависит от природы растворителя и растворенного вещества, температуры и концентрации раствора. Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

Интегральной энтальпией растворения называют изменение энтальпии процесса растворения некоторого (конечного) количества вещества в определенном (конечном) количестве вещества растворителя. Например, растворение 1 моля кристаллического хлорида калия в x молях воды можно описать следующим уравнением:



Интегральная энтальпия растворения может быть измерена. Интегральная энтальпия растворения зависит от концентрации раствора. Некоторые интегральные энтальпии растворения носят специальные названия и не могут быть измерены; их можно только рассчитать.

Первая интегральная энтальпия растворения (или энтальпия растворения до бесконечного разбавления) – это изменение энтальпии процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя, например:



Полная интегральная энтальпия растворения – это энтальпия растворения, соответствующая насыщенному раствору.

Промежуточная энтальпия растворения – это изменение энтальпии процесса растворения 1 моля вещества в ненасыщенном растворе этого вещества, например:



Промежуточная энтальпия растворения зависит от концентраций исходного и конечного растворов. Выражают промежуточную энтальпию растворения в единицах энергии, отнесённых к единице массы или количества вещества, вносимого в раствор при растворении (но не всего находящегося в растворе вещества).

Дифференциальной энтальпией растворения называют отнесенное к 1 молю изменение энтальпии процесса растворения бесконечно малого количества вещества в конечном количестве растворителя (раствора) или процесса растворения конечного количества вещества в бесконечно большом количестве растворителя (раствора).

Дифференциальная энтальпия растворения зависит от концентрации раствора. Калориметрически можно измерить теплоту, поглощаемую (выделяемую) в результате превращения исходных веществ (реагентов) в конечные продукты. Для процесса растворения исходными веществами являются растворяемое вещество (соль) и растворитель (или раствор), продуктом – конечный раствор.

Калориметры – приборы, используемые для экспериментального определения тепловых эффектов. Различают калориметры:

а) с постоянной температурой – ледяные, паровые, компенсационные (с испаряющейся жидкостью);

б) с переменной температурой – с изотермической оболочкой, имеющей постоянную температуру в течение опыта, и с адиабатической оболочкой, температура которой равна температуре калориметрического сосуда;

в) дифференциальные калориметры – двойные калориметры, состоящие из двух ячеек: рабочей и сравнительной.

В зависимости от типа изучаемой реакции применяют калориметры-бомбы для измерения энтальпий реакций сгорания, жидкостные калориметры для измерения реакций, протекающих в растворе и др.

Важнейшей задачей калориметрии является измерение изменения температуры в результате теплообмена. Методы измерения температуры основаны на регистрации эффектов её проявления, например путем определения изменения объема, сопротивления, спектрального диапазона излучения света, контактной разности потенциалов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

В работе используется калориметр из работы №2 (рис. 23). Чтобы определить энтальпию происходящей в калориметре реакции, надо знать изменение температуры калориметрической жидкости в ходе реакции Δt и суммарную теплоемкость всех частей калориметрической системы C . Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметре, определяется по формуле

$$Q = -(t_k - t_n) C, \quad (1)$$

где t_k – конечная температура; t_n – начальная температура; C – теплоемкость системы, состоящая из теплоемкости калориметрического сосуда, калориметрической жидкости и вещества. Теплоемкость системы:

$$C = C_1 m_1 + C_2 m_2, \quad (2)$$

где C_1 и m_1 – удельная теплоемкость стекла и масса сосуда (с учетом массы термометра – 2 г); C_2 и m_2 – удельная теплоемкость жидкости, находящейся в калориметре, и ее масса (сумма масс воды и растворенного вещества). При работе с разбавленными растворами в качестве теплоемкости раствора можно использовать теплоемкость чистой воды (4,184 Дж/(г·К)). Удельная теплоемкость стекла равна 0,753 Дж/(г · К).

Для расчета энтальпий реакций, отнесенных к 1 моль, необходимо количество теплоты разделить на количество полученного в ходе реакции вещества:

$$\Delta H = Q/n_{\text{в}}. \quad (3)$$

Каждый калориметрический опыт начинают с определения температурного хода системы. Для этого в течение нескольких минут измеряют температуру калориметра через каждые 30 с с точностью до 0,05 °С и записывают в таблицу эти показания.

Результаты измерений температуры в калориметре

Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ за- мера	Температура, °С	№ заме- ра	Температура, °С	№ заме- ра	Температура, °С
1		1	1	1	
2		2	2	2	
3		3	3	3	
4		4	4	4	
5		5	5	5	
6		6	6	6	
...		...	...	...	

Если в течение 5 мин. (10 замеров) температура системы не меняется или меняется незначительно и равномерно ($\pm 0,05$ °С за 30 с), считают, что **начальный период** опыта прошел, и в момент очередного замера температуры вводят в калориметр вещество.

С этого момента начинается **главный период** опыта. В главном периоде происходит резкое изменение температуры, поэтому первые 2–3 замера могут быть сделаны с точностью до десятых долей градуса. Замеры температуры ведут непрерывно в течение всего опыта через каждые 30 с, а их результаты также заносят в таблицу.

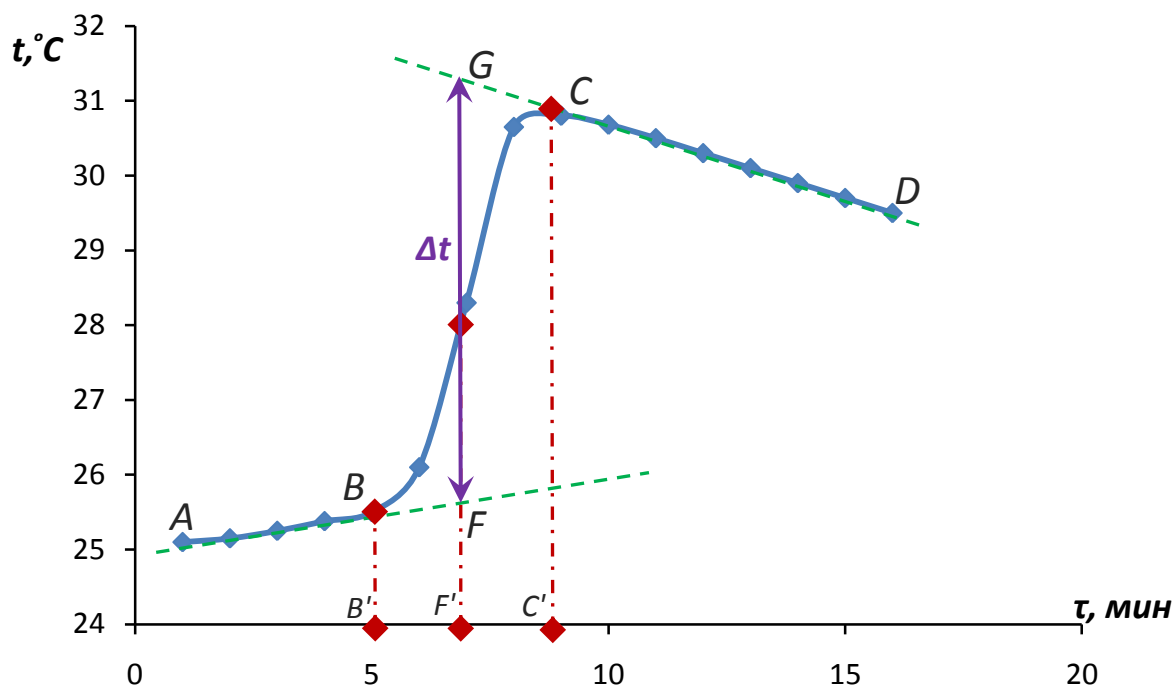


Рис. 26. Пример графика температурного хода при проведении калориметрического опыта

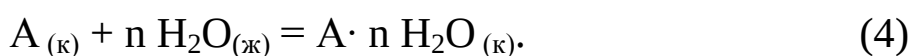
После того как реакция закончится, температурный ход в калориметре снова станет равномерным, и отсчеты температуры вновь следует вести с точностью до $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$. Момент наступления равномерного температурного хода является концом главного периода и началом **конечного периода** опыта, который продолжается не менее 5 мин.

Для определения изменения температуры в ходе реакции Δt строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры в калориметре от времени. Масштаб: 1 см = 1 мин по абсциссе, 1 см = $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ по ординате (рис. 26). Температурный ход начального АВ и конечного СД периодов свидетельствует о наличии теплообмена между калориметрической системой и окружающей средой. Определение значения Δt , отвечающего изменению температуры в ходе реакции, ведут следующим образом. Прямые АВ и СД, отвечающие температурному ходу калориметрической системы в начальном и конечном периодах, продолжают вправо и влево соответственно. Затем, выделив главный период ВС, делят отрезок ВС, отвечающий времени главного периода опыта, пополам, находя точку F. Через эту точку проводят перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения с прямыми АВ и СД.

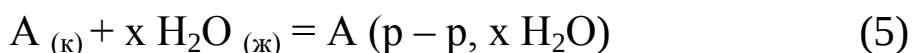
Длина отрезка GF (в °C) соответствует изменению температуры системы, вызванному реакцией, с поправкой на теплообмен.

Опыт 1. Определение энтальпии реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли

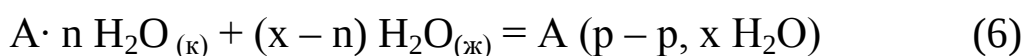
Энтальпию реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли можно определить из данных по интегральным энтальпиям растворения безводной соли и ее кристаллогидрата. Процесс образования кристаллогидрата А в общем виде может быть представлен уравнением



Экспериментальное определение энтальпии этого процесса затруднено, поэтому измеряют энтальпии растворения безводной соли



и кристаллогидрата в воде



В соответствии с законом Гесса энтальпия реакции (4) равна разности энтальпий реакций (5) и (6):

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3. \quad (7)$$

Поскольку энтальпия растворения соли в воде зависит от концентрации раствора, для сравнения её с литературными данными следует заранее провести расчет массы соли для получения конечного раствора определенной концентрации. Например, при растворении 2,07 г хлорида калия в 100 мл воды образуется раствор, где на 1 моль KCl приходится 200 молей воды. Энтальпия растворения для этой концентрации раствора равна $(17,54 \pm 0,02)$ кДж/моль. Совпадение полученного в результате калориметрического эксперимента в открытом калориметре значения энтальпии растворения соли в воде в пределах 1–5 % погрешности с данными литературы можно считать удовлетворительным. Студенты одной подгруппы могут изучать разные соли: сульфат меди, карбонат натрия, сульфат натрия и др. Рекомендуемые составы ко-

нечных растворов: 1 : 100, 1 : 200 или 1 : 400 в зависимости от растворимости соли и ожидаемого теплового эффекта.

Выполнение опыта

Получите у лаборанта безводную соль и ее кристаллогидрат.

Проведите расчеты масс соли и её кристаллогидрата таким образом, чтобы концентрации конечных растворов были одинаковыми.

Приготовьте навески безводной соли и кристаллогидрата (с точностью до 0,01 г) для растворения в 50 мл воды.

Взвесьте калориметрический сосуд на технoхимических весах (m_1), налейте в него мерным цилиндром 50 мл дистиллированной воды и поместите в калориметрическую оболочку.

Погрузите термометр в калориметрический сосуд и записывайте начальную температуру (ход температуры с интервалом 30 с).

Не прерывая регистрацию температуры, внесите в калориметрический сосуд навеску безводной соли и продолжайте измерение температуры, постоянно перемешивая раствор, до полного растворения соли и выравнивания температурного хода. Результаты измерения температуры в ходе опыта должны быть представлены в таблице (образец оформления приведен ранее).

Постройте график зависимости температуры калориметра от времени и определите изменение температуры калориметра, вызванное растворением соли.

По данным опыта вычислите теплоёмкость калориметрической системы (Дж/К), количество теплоты, выделившееся или поглотившееся в калориметре (Дж), энтальпию растворения соли (кДж/моль). Такой же опыт проведите с кристаллогидратом данной соли и рассчитайте энтальпию растворения 1 моль кристаллогидрата.



Напишите термохимические уравнения для каждого из проведенных экспериментально процессов.

Используя закон Гесса, рассчитайте энтальпию реакции образования кристаллогидрата из безводной соли и воды.

Сравните полученное значение с табличными данными (см. справочник) и рассчитайте относительную ошибку эксперимента.

Опыт 2. Определение энтальпии реакции нейтрализации

Используются водные растворы серной, хлороводородной, азотной, уксусной кислот, гидроксидов натрия, калия, аммония. Группа студентов (3–4 человека) получает у преподавателя задание, какие кислоту и гидроксид исследуют в эксперименте.

Выполнение опыта

Взвесьте внутренний калориметрический стакан на технических весах.

Пользуясь воронкой и мерным цилиндром, залейте в калориметрический стакан 25 мл 1 М раствора кислоты.

Отмерьте цилиндром 25 мл 1 М раствора щелочи и измерьте его температуру.

Вставьте внутренний стакан с раствором кислоты во внешний стакан и закройте его крышкой. В отверстия крышки поместите мешалку, термометр и воронку.

Отметьте температуру раствора с точностью до 0,1 ° и проведите съёмку начального периода опыта, в момент последнего замера при непрерывном перемешивании влейте через сухую воронку в калориметрический сосуд подготовленный раствор щелочи.

Проведите съёмку главного, а затем конечного периодов опыта, данные замеров температуры занесите в таблицу.

Постройте график температурного хода калориметрического опыта и определите значение Δt . Если исходные растворы кислоты и щелочи имеют разную температуру, рекомендуется в качестве t_n вычислить среднее арифметическое из температур растворов.

Рассчитайте энтальпию реакции нейтрализации.

Сравните полученное значение энтальпии с табличным значением энтальпии нейтрализации, равным – 55,72 кДж/моль. Вы-

числите относительную погрешность. Суммируйте результаты работы всех групп студентов в следующей таблице:

Кислота	Щелочь	ΔH , кДж/моль

 Как следует изменить эксперимент при использовании серной кислоты? Как бы вы модифицировали аппаратуру для снижения потерь тепла и более точного измерения температуры? Почему энтальпия нейтрализации сильных кислот и оснований одинакова для различных кислот и оснований, а энтальпия нейтрализации слабых кислот или оснований зависит от природы реагирующих веществ? Больше или меньше энтальпия нейтрализации слабого электролита сильным чем – 55,72 кДж/моль? Почему?

Дополнительные опыты

С помощью бюретки добавляйте по 1 мл 1 М кислоты в щелочь (25 мл 1 М раствор) через определенные промежутки времени и измеряйте температуру после каждого добавления. Постройте график зависимости разницы температур от количества добавленной кислоты. Рассчитайте энтальпию нейтрализации. Объясните полученные результаты.

Опыт 3. Определение энтальпии осаждения

По уравнению реакции рассчитайте, какие массы сульфата натрия и хлорида бария потребуется для осаждения 10 г сульфата бария.

Приготовьте навески, используя теххимические весы (сульфат натрия возьмите с 5 % избытком). Растворите каждую навеску в 50 мл дистиллированной воды. Раствор хлорида бария готовьте во внутреннем стакане калориметра.

Внутренний стакан калориметра поместите в калориметр. Стакан с сульфатом натрия поставьте на 3 – 4 мин для выравнивания температуры рядом с калориметром.

Определите начальную температуру калориметра (ход температуры) и в начале главного периода опыта влейте через воронку раствор сульфата натрия во внутренний калориметрический стакан. При перемешивании ведите опыт, как указано ранее.

По протоколу постройте график температурного хода калориметрического опыта и определите значение Δt .

Вычислите количество теплоты, выделившейся в калориметре в ходе реакции. Рассчитайте энтальпию реакции. Напишите термохимическое уравнение реакции.

По табличным данным определите теоретическое значение энтальпии реакции. Вычислите относительную погрешность опыта.

 В чём состоят особенности методики вычисления величин ΔH° для химических реакций, протекающих в водных растворах, по сравнению с методикой расчёта ΔH° для реакций в других системах?

Как определяют функции состояния отдельных видов ионов в водных растворах? В чём заключается важная роль стандартной энтальпии образования иона $H^+_{(p)}$ при определении стандартных энтальпий образования других ионов?

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЗАДАЧИ

Определение термохимических характеристик процесса растворения солей в смеси вода – органическое вещество.

Определение термодинамических характеристик процесса комплексообразования в растворах.

Определение стандартной энтальпии образования хлорида магния.

Определение энтальпии гидролиза карбонатов щелочных металлов.

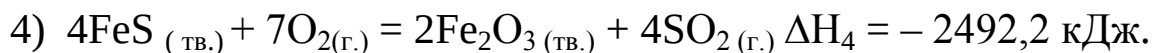
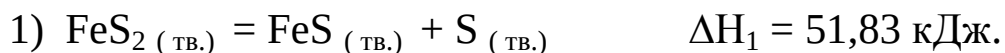
Определение энтальпии нейтрализации KH_2PO_4 в водном и водно-спиртовых растворах при 298 К.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. При экспериментальном определении энтальпии нейтрализации соляной кислоты едким натром смешивали растворы HCl и NaOH в прецизионном калориметре, причем температура содержимого калориметра поднялась на 0,2064 К. Количество воды, выделившееся в результате реакции, равно 3,4075 ммоль. Кроме того, электрические измерения показали, что теплоёмкость калориметра и его содержимого равна 936,8 Дж/К. Вычислите энтальпию нейтрализации на 1 моль HCl. Необходимо ввести поправку (+648,5 Дж) на 1 моль образовавшейся в конце процесса H₂O к энтальпии смешения растворов HCl и NaOH до того, как прошла реакция.

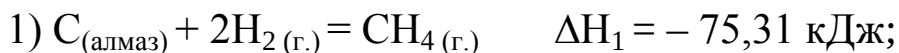
В другом опыте те же исследователи установили, что энтальпия нейтрализации HClO₄ в пределах ошибки эксперимента та же, что и для HCl. Однако энтальпия нейтрализации уксусной кислоты едким натром равна – 55,65 кДж/моль. Как объяснить тот факт, что энтальпии нейтрализации HCl и HClO₄ одинаковы, но отличаются от энтальпии нейтрализации уксусной кислоты.

2. Даны следующие термохимические уравнения:



Вычислите: а) энтальпию окисления 1 моля пирита; б) энтальпию образования оксида серы; в) состав газовой смеси, полученной при обжиге 4 моль пирита в 1232 л воздуха (воздух содержит 20 % (по объёму) кислорода; объём воздуха указан в пересчёте на нормальные условия).

3. Зная энтальпии следующих процессов:





вычислите среднюю энергию связи C – H в метане.

4. Как изменяется энтропия при гидратации ионов металлов в растворе? Является ли стандартная энтропия иона в растворе абсолютной величиной? Как объяснить отрицательное значение энтропии, например, иона $\text{Cr}^{3+}_{(\text{р})}$ ($-215,48 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$)?

5. Для реакции $\text{NO}_2(\text{г}) = \text{NO}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г})$ рассчитайте, используя справочные данные, изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ_{298}$ и значение температуры, при котором $\Delta_r G^\circ_T = 0$. Какой вывод можно сделать на основании результатов проведенных расчетов?

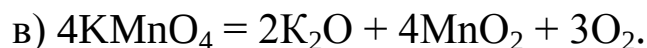
6. В системе $\text{CrCl}_2(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{Cr}(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{г})$ при температуре 1100 К и общем давлении 121590 Па не происходит изменений, если газовая смесь содержит 41,28 мас.% H_2 и 58,72 мас.% HCl . Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

а) вычислите константу равновесия и изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре 1100 К;

б) дайте обоснованный ответ, как изменяются энтальпия и энтропия в ходе реакции;

в) схематически изобразите зависимость изменения энергии Гиббса этой реакции от температуры.

7. Разложение перманганата калия при нагревании можно представить различными уравнениями, например:



На основании термохимического анализа реакций выберите ту, по которой получают кислород в лаборатории. Одна из этих реакций проходит количественно при 300–350 °С. Какая? Обсудите другие реакции разложения перманганата калия с образованием различных соединений калия и марганца с кислородом вплоть до образования металлических калия и марганца. Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции при стандартной температуре и более высокой температуре (600 К). Какие из этих реак-

ций предпочтительно проходят при низких температурах, какие при более высоких?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы. Изучение химических реакций в рамках учения о скорости химического процесса и условий его равновесия.

ЗАДАЧИ

Научиться экспериментально определять скорость химических реакций.

Изучить влияние различных факторов: природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, поверхности раздела реагирующих веществ, катализатора на скорость реакции.

Ознакомиться с методами определения порядка реакции, константы скорости реакции, энергии активации и получить их значения для исследуемых реакций.

Изучить влияние условий протекания реакции на положение химического равновесия.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Скорость химической реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Механизм реакции. Порядок и молекулярность реакции. Кинетические кривые реакций первого и второго порядков, определение константы скорости и порядка реакции по экспериментальным данным. Зависимость скорости реакции от температуры: правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса. Представление о теории активных столкновений и теории активированного комплекса, физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Катализ.

Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Константа химического равновесия. Смещение

химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Условия практической обратимости химических реакций.

Дайте определения следующих понятий: Скорость химической реакции, кинетическое уравнение, константа скорости химической реакции, порядок химической реакции, температурный коэффициент скорости реакции, молекулярность реакции, механизм химической реакции, лимитирующая стадия механизма реакции, энергия активации, катализ, катализатор, ингибитор, химическое равновесие, константа равновесия, равновесная концентрация вещества, гомогенное и гетерогенное равновесие.

Сформулируйте:

- основной закон химической кинетики;
- правило Вант-Гоффа;
- основные положения теории активных столкновений;
- основные положения теории активированного комплекса;
- принцип Ле Шателье, условия смещения химического равновесия.

Типовые расчеты:

Вычисление скорости реакции по концентрациям реагирующих веществ.

Определение порядка реакции.

Влияние давления на скорость реакции.

Определение изменения скорости реакции вследствие изменения температуры.

Вычисление изменения времени протекания реакции при изменении температуры.

Определение температурного коэффициента реакции.

Вычисление энергии активации реакции.

Вычисление константы равновесия реакции по равновесным концентрациям реагирующих веществ и определение их исходных концентраций.

Вычисление константы равновесия реакции по парциальным давлениям реагирующих веществ.

Вычисление равновесных концентраций реагирующих веществ.

Определение изменения энергии Гиббса реакции по величине константы равновесия.

Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия.

Влияние изменения температуры на смещение химического равновесия.

Вычисление равновесных концентраций реагирующих веществ после смещения равновесия.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подобрать из сборника задач или составить самостоятельно систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.

2. Решить задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Для исследования кинетики реакций применяются различные физические и химические методы. Приведите примеры трех реакций, для каждой из которых укажите, как можно следить за ходом её протекания и на основании каких измерений можно определять скорость этой реакции. Подберите примеры таким образом, чтобы для каждого из них можно было указать свою методику. Для одного из приведенных вами примеров укажите, как на основании экспериментальных измерений осуществляется определение константы скорости реакции.

2. Перечислите факторы, влияющие на скорость химической реакции.

3. В чем основное различие в подходах к описанию химических реакций в химической термодинамике и химической кинетике? Почему вывод выражения для расчета константы равновесия реакции из кинетических данных на основании равенства скоростей прямой и обратной реакций не верен?

4. Как скажутся на значении константы скорости следующие факторы, влияющие на скорость реакции: различные начальные концентрации реагирующих веществ; изменение температуры;

введение различных веществ; смена растворителя; изменение объёма системы?

5. При изучении кинетики реакции $A + B + 2C = D$ было обнаружено, что скорость реакции (вдали от состояния равновесия) при увеличении концентрации A в 2 раза возрастает в 4 раза, не зависит от концентрации B и возрастает в 3 раза при увеличении концентрации C в 3 раза. Напишите кинетическое уравнение данной реакции.

6. Как объяснить увеличение скорости реакции при повышении температуры?

7. Почему при повышении температуры скорость реакции увеличивается независимо от того, проходит она с выделением или с поглощением теплоты?

8. Охарактеризуйте понятие «энергия активации». Существует ли связь между энергией активации и изменением энтальпии реакции? Как определить энергию активации?

9. Какие значения энергий активации должны иметь химические реакции, чтобы для них выполнялось правило Вант-Гоффа об увеличении скорости реакции в 2–4 раза при увеличении температуры на 10 градусов? Укажите интервалы температур, в которых коэффициент Вант-Гоффа постоянен.

10. Перечислите причины ускорения реакции гетерогенным катализатором.

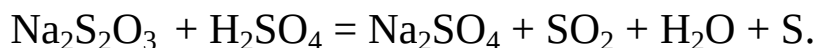
11. Предложите возможный механизм окисления аммиака на платине как катализаторе.

12. Назовите признаки системы, находящейся в состоянии химического равновесия.

13. Совокупность каких из перечисленных факторов определяет величину константы равновесия: природа реагирующих веществ; их концентрация; общее давление; наличие катализатора; температура; путь, по которому система достигает равновесия? Какую информацию о химической реакции позволяет получить эта величина? Назовите факторы, позволяющие смещать равновесие, не изменяя константы равновесия. Предложите возможные объяснения того, что концентрация вещества в кристаллическом состоянии не входит в выражение константы равновесия.

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ можно изучить на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признаком реакции является помутнение раствора вследствие выделения серы. Заполните три бюретки: первую – 1 М раствором H_2SO_4 , вторую 0,1 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, третью – водой. Приведите бюретки в рабочее положение. Налейте из бюреток в 3 малые пробирки по 5 мл раствора серной кислоты, а в 3 большие – раствор тиосульфата натрия и воду в следующих пропорциях:

Номер пробирки	Тиосульфат натрия, мл	Вода, мл
1	5	10
2	10	5
3	15	0

Заметив время, в первую большую пробирку прилейте 5 мл отмеренного раствора серной кислоты и быстро перемешайте полученную смесь. Отметьте время начала помутнения раствора. Прodelайте то же самое с двумя оставшимися пробирками. Результаты опыта занесите в следующую таблицу:

№	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Общий объем раствора, мл	Концентрация: $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V_{\text{(р-ра, общий)}}$	Время, с	Средняя скорость, усл. ед. (1/с)

 Какой вывод следует сделать из полученных данных? Как зависит скорость реакции от концентрации реагентов?

 Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия. По виду графика определите примерный порядок реакции по тиосульфат-иону.

Напишите кинетическое уравнение реакции, считая концентрацию серной кислоты постоянной.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость химической реакции

Изучите взаимодействие растворов серной кислоты и тиосульфата натрия при различных температурах. Приведите бюретки с растворами в рабочее положение. В две маленькие пробирки из бюретки прилейте по 5 мл H_2SO_4 . В две большие пробирки из бюреток прилейте по 5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, и по 10 мл воды.

Одну маленькую пробирку и одну большую пробирку с растворами поместите в термостат с температурой на 10° выше комнатной. Через 5–8 мин, когда растворы нагреются до нужной температуры, смешайте их и определите время помутнения раствора.

Оставшиеся пробирки поместите в термостат с температурой на 20° выше комнатной. Через 5–8 мин смешайте растворы и определите время начала помутнения.

Результаты опыта запишите в таблицу (экспериментальные данные для комнатной температуры возьмите из предыдущего опыта, пробирка 1):

№ пробирки	Температура, $^\circ\text{C}$	Время начала помутнения, с	Средняя скорость реакции, 1/с
1			
2			
3			



Постройте кривую зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитайте значение температурного коэффициента и значение энергии активации, исходя из опытных данных. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

Опыт 3. Влияние величины поверхности реагирующих веществ на скорость химической реакции в гетерогенной системе.

Уравновесьте на технохимических весах кусочки мела и такую же массу порошка мела – приблизительно 0,2 г. В две пробирки налейте по 2 мл разбавленной соляной кислоты и внесите в них одновременно навески мела: кусочек – в одну пробирку, по-

рошок – в другую. Отметьте время, которое потребуется для полного растворения мела. В какой пробирке реакция протекает быстрее и почему?



Напишите уравнение реакции и математическое выражение закона действующих масс. Сделайте вывод о влиянии поверхности реагирующих веществ на скорость реакции, протекающей в гетерогенной системе.

Опыт 4. Влияние катализатора на скорость химической реакции

Для количественного изучения влияния катализатора на скорость реакции предлагается реакция разложения пероксида водорода. Пероксид водорода в водных растворах самопроизвольно разлагается по уравнению



В присутствии катализатора скорость реакции значительно увеличивается, что даёт возможность определять концентрации веществ во времени. Поскольку один из продуктов реакции разложения H_2O_2 – газ, можно изучать кинетику этой реакции, измеряя не концентрацию H_2O_2 во времени, а объём выделившегося кислорода с помощью прибора для определения объёма газа.

Соберите прибор для определения объёма газа (рис. 25). Отмерьте цилиндром 1–2 мл 5 % раствора бихромата калия и внесите в колено склянки Освальда (реакционного сосуда). В другое колено налейте 5–10 мл 2 % раствора пероксида водорода.

Склянку поместите в кристаллизатор с водой и оставьте её в таком положении на 5–7 мин, чтобы растворы приняли температуру ванны. Прибор подготовьте к измерению объёма газа (проверьте герметичность, отметьте уровень жидкости в бюретке).

Смешайте растворы, и непрерывно равномерно встряхивая склянку (не вынимая ее из ванны), через каждые 30 с отмечайте объём выделившегося кислорода. Каждое измерение объёма производите при одинаковых уровнях жидкости в бюретке и уравнительном сосуде. Измерения заканчивают после того, как показания бюретки не меняются в течение 3 последовательных измере-

ний. Отметьте окраску раствора. Полученные результаты занесите в таблицу:

t, с	Показания бюретки, мл	Объем выделившегося за 30 с кислорода, мл



Постройте на основании полученных данных кривую, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – объем выделившегося за 30 с кислорода.

Проведите аналогичный опыт с 5 мл перекиси водорода без раствора бихромата калия, заменив его таким же объемом воды. Сравните результаты проведенных опытов.



Какую роль играет бихромат калия?

Опыт 5. Влияние концентрации веществ на химическое равновесие

В данном опыте изучают обратимую реакцию взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом калия. Налейте в стакан по 10 мл растворов хлорида железа (III) и роданида калия. Для этого опыта следует готовить 0,01–0,02 М раствор хлорида железа (III) и 0,02–0,03 М раствор роданида калия. Чем объясняется красное окрашивание раствора? Напишите уравнение реакции. Доходит ли данная реакция до конца?

Полученный раствор разлейте в четыре пробирки. Оставьте первую пробирку в качестве эталона. Прилейте во вторую пробирку 2–3 капли концентрированного раствора хлорида железа (III), в третью пробирку 2–3 капли концентрированного раствора роданида калия, в четвертую добавьте небольшое количество сухого хлорида калия. Содержимое пробирок перемешайте и отметьте изменение интенсивности окраски растворов. Составьте уравнение соответствующей обратимой реакции и напишите выражение для константы ее равновесия.

На основании закона действующих масс объясните происходящие явления. Концентрация какого вещества меняется в

опытах? Как влияет на химическое равновесие повышение концентраций участников реакции (реагентов и продуктов)?

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЗАДАЧИ

1. Изучение активности различных катализаторов на примере реакции разложения пероксида водорода.
2. Изучение кинетики окисления соединений Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} кислородом воздуха.
3. Изучение влияния условий на скорость процесса разложения нитрита аммония в водном растворе.
4. Определение порядка и константы скорости реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Как изменится скорость реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)}$, имеющей третий порядок, если а) концентрацию каждого из реагирующих веществ увеличить в два раза; б) общее давление увеличить в два раза; в) объём газовой смеси увеличить в 2 раза; г) температуру проведения реакции повысить на 40° (температурный коэффициент реакции 3)?

2. Некоторая реакция при $100^{\circ}C$ закончилась за 20 с. Как нужно изменить температуру проведения реакции, чтобы она заканчивалась за 2 мин 40 с, если температурный коэффициент реакции 2?

3. Кинетика реакции первого порядка, в которой происходило образование кислоты, изучалась путём периодического отбора проб реакционной смеси и их титрования одним и тем же раствором щелочи. Объёмы щелочи, которые пошли на титрование в разные моменты времени после начала реакции:

Время	0	27 мин	1 ч	5 дней
Объём, мл	0	18,1	26,0	29,7

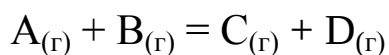
Покажите, что реакция имеет первый порядок.

Рассчитайте период полупревращения.

4. Действие катализатора на скорость формально можно рассматривать как результат уменьшения энергии активации наиболее медленной стадии процесса. Рассчитайте, как изменится ско-

рость реакции при стандартной температуре после введения катализатора, который понизил энергию активации на 3 кДж.

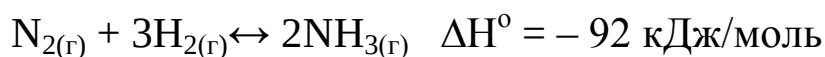
5. Химическое равновесие реакции



установилось при следующих концентрациях (моль/л): $[A] = 6$, $[B] = 2$, $[C] = 4$, $[D] = 3$. В равновесную систему добавили 4 моль/л вещества В. Вычислите новые равновесные концентрации веществ.

6. Как изменится состав равновесной газовой смеси $O_2 - H_2O - CH_4 - CO_2$ при: а) повышении давления; б) увеличении концентрации одного из реагирующих веществ; в) повышении (или понижении) температуры? Рассчитайте константу равновесия при 298 К.

7. Для реакции



обсудите влияние на равновесие следующих факторов:

- а) повышение температуры при постоянном давлении;
- б) уменьшение давления при постоянной температуре;
- в) внесение в систему катализатора.

1 моль азота и 3 моль водорода смешали при температуре 653 К и давлении $2 \cdot 10^7$ Па. По достижении равновесия в смеси содержится 1,5 моль аммиака.

Запишите выражение для константы равновесия K_p этой реакции.

Найдите мольные доли каждого компонента равновесной смеси и их парциальные давления.

Вычислите константу равновесия K_p .

Объясните, почему указанные в задаче физические условия проведения реакции не используются на практике?

Постройте график, показывающий изменение во времени количества каждого из трёх компонентов рассматриваемого равновесия, начиная с момента смешения реагентов.

8. Реакция термического разложения пентаоксида азота протекает по уравнению



Энергии диссоциации (кДж/моль) равны для $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})}$ 2154,4; $\text{NO}_{2(\text{г})}$ 928,2; $\text{O}_{2(\text{г})}$ 493,6 и $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ 1909,8 (термодинамические характеристики участников реакции выпишите из справочных таблиц).

Определите термодинамическую возможность прохождения реакции при стандартной температуре и при температурах, при которых ниже даны константы скорости.

Рассчитайте константы равновесия при этих температурах.

Как влияют изменения давления и температуры на равновесие реакции?

Изучение зависимости скорости реакции от давления показало, что при увеличении давления в 2 раза скорость реакции возрастает в 2 раза. Каков порядок реакции? Напишите кинетическое уравнение реакции. Результаты изучения зависимости скорости реакции от температуры приведены ниже:

t, °C	0	15	25	35	45	65
k, c ⁻¹	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$

Рассчитайте энергии активации в данных интервалах температур и вычислите константы скорости при температурах

№	1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
t, °C	5		10	20	30	40	50	55	60	70	75

Представьте зависимость константы скорости от температуры графически. Что следует сделать, чтобы зависимость приобрела прямолинейный вид?

Рассчитайте, во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры на а) 10 и б) 20° С в рассмотренных интервалах температур.

При температурах, для которых известны константа скорости, рассчитайте:

- период полураспада;
- определите время, когда в системе останется (%) 50, 40, 30, 20, 10, 5, 1, 0,1 0,01, 0,001 исходного количества оксида;
- определите время, когда разложится (%) 50, 60, 70, 80, 90, 95, 99, 99,9 99,99 и 99,999 исходного количества вещества;

– нарисуйте график изменения количества вещества в системе во времени.

Как изменяется давление в системе по мере прохождения реакции? Каким оно станет в момент достижения времени периода полураспада? Попробуйте графически описать изменение давления в системе при прохождении реакции. Попробуйте придумать механизм распада молекул пентаоксида азота.

Обсудите разложение пентаоксида азота в структурном аспекте (как изменяются типы связей, характер гибридизации, углы между связями, межъядерные расстояния, энергии связей и т.п.).

Разложение пентаоксида азота с образованием N_2O_4



протекает точно так же, как и при образовании NO_2 . Энергии активации, константы скорости и т.п. имеют одинаковые значения. Объясните, почему.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

РАСТВОРЫ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Цель работы. Овладеть техникой приготовления растворов заданного состава и установления их концентраций.

Задачи

1. Планирование эксперимента, проведение необходимых расчетов.
2. Овладение лабораторными приёмами приготовления растворов заданной концентрации.
3. Установление концентрации приготовленных растворов.
4. Применение приобретенных навыков для выполнения индивидуальных заданий.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Жидкие растворы. Способы выражения состава растворов. Растворимость. Энергетика процессов растворения, влияние энтальпийного и энтропийного факторов.

Идеальные растворы. Закон Рауля. Кипение и замерзание растворов. Определение молекулярной масса в эбуллиоскопическом и криоскопическом методе. Осмос. Осмотическое давление.

Дайте определения следующих понятий:

- раствор, растворитель, растворенное вещество;
- разбавленный, концентрированный, насыщенный, ненасыщенный пересыщенный раствор, идеальный раствор;
- растворимость;
- концентрация (молярная концентрация вещества, молярная концентрация эквивалента вещества, моляльность вещества в растворе, массовая концентрация вещества, титр раствора вещества, массовая доля растворенного вещества, молярная доля растворенного вещества, объёмная доля растворенного вещества);
- разбавление раствора, концентрирование раствора, упаривание раствора, кипение раствора, замерзание раствора;
- насыщенный пар, ненасыщенный пар, давление пара;
- эбуллиоскопия, криоскопия;
- диффузия, осмос, осмотическое давление, закон Вант-Гоффа;
- коллигативные свойства растворов, изотонические растворы;
- титрование.

Приведите формулировку: Закона Рауля, закона Вант-Гоффа. Обсудите границы применимости этих законов.

ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Концентрация вещества – физическая величина (размерная или безразмерная), определяющая количественный состав раствора, смеси или расплава.

Наряду с температурой и давлением концентрация является основным термодинамическим параметром состояния системы. Для выполнения расчетов, основанных на стехиометрии реакций в растворах, необходимо знать количественный состав растворов и способы выражения состава растворов, рекомендованные ИЮПАК.

Молярная концентрация вещества «В» или концентрация количества вещества (символ C_B , единица – моль/м³ или моль/л) представляет собой отношение количества растворенного вещества «В» к объёму раствора:

$$C_B = n_B/V_p = m_B/(M_B V_p).$$

Удобна в использовании сокращенная форма записи единицы молярной концентрации M = моль/л. Записи 0,1 М КСl или 0,02 М CuSO₄ означают соответственно децимолярный (0,1 моль/л) раствор хлорида калия и двусантимольный (0,02 моль/л) раствор сульфата меди. Термин молярная концентрация относится не к реально присутствующему в растворе веществу, а к веществу, использованному для получения раствора.

Молярная концентрация эквивалентов вещества «В» (символ $c(1/z B)$, единица – моль/м³ или моль/л) равна отношению количества эквивалентов вещества «В» к объёму раствора:

$$c(1/z B) = n(1/z B)/V_p = m_B z_B/(M_B V_p).$$

Форма записи: 0,01 М (1/2 Н₂SO₄). Применение терминов «нормальность», «нормальная концентрация» не рекомендуется.

Моляльность вещества «В» в растворе (символ $c_m(B)$, единица – моль/кг) – это количество растворенного вещества «В», делённое на массу m_s растворителя:

$$c_m(B) = n_B/m_s.$$

Сокращенное обозначение единицы моляльности моль/кг = Мн. Обозначение $c_m(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 2,0$ моль/кг или 2,0 Мн говорит о том, что в растворе на каждый килограмм воды как растворителя приходится 2 моль хлороводорода. Такой раствор называют двумоляльным.

Для ненасыщенных растворов и неизотермических условий применение моляльной концентрации предпочтительнее применения молярной концентрации, поскольку моляльная концентрация не зависит от температуры, от изменения объёма раствора.

Массовая концентрация вещества «В» (символ $C_{\text{масс}}$, единица – г/л) равна массе растворенного вещества «В», деленной на объём раствора

$$C_{\text{масс}} = m_B / V_p.$$

Титр раствора вещества «В» (символ T , единица – г/мл) – концентрация раствора, равная массе вещества «В», содержащегося в 1 мл раствора:

$$T_B = m_B / V_p.$$

Массовая доля растворенного вещества «В» (символ ω_B , безразмерная величина) равна отношению массы растворенного вещества «В» к массе раствора (m_p):

$$\omega_B = m_B / m_p.$$

 При получении водного раствора кристаллогидрата или аквакомплекса «В» с определённым значением ω_B следует учитывать массу воды, входящую в состав кристаллогидрата или аквакомплекса.

Употребление термина «процентная концентрация» не рекомендуется. Запись $\omega_{\text{HCl}} = 0,2$ обозначает 20 %-й раствор хлороводорода, или массовая доля хлороводорода равна 20 %.

Молярная доля растворенного вещества «В» (символ χ_B , безразмерная величина) равна отношению количества этого вещества (ν_B) к суммарному количеству всех веществ, входящих в состав раствора, включая растворитель:

$$\chi_B = \nu_B / (\nu_B + \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_i).$$

Сумма молярных долей всех веществ раствора равна единице. Запись $\chi_{\text{KCl}} = 0,02$ читается: «молярная доля хлорида калия равна 2 %», или «содержание хлорида калия равно двум молярным процентам».

Объёмная доля растворённого вещества «В» (символ φ , безразмерная величина) равна отношению объёма растворенного вещества (V_B) к объёму раствора (V_p):

$$\varphi_B = V_B / V_p.$$

Для обозначения начальной и конечной концентрации вещества «В» в той или иной фазе применяют подстрочные индексы. Например, символы $c_{\text{тк}}(B)$ и $c_{\text{ж}}(B)$ означают соответственно моляльную и молярную концентрации вещества «В» в твёрдой и

жидкой фазах, символы c_0 (В) и c_{m0} (В) означают соответственно исходную (начальную) молярную концентрацию вещества «В» и исходную (начальную) моляльную концентрацию вещества «В».

При описании различного рода химических равновесий употребляют символ [В], означающий **равновесную молярную концентрацию вещества «В»**.

Для точного определения концентрации растворов используют метод, основанный на **титровании**. Этот метод заключается в постепенном прибавлении к определенному объёму исследуемого (титруемого) раствора другого раствора – титранта, до тех пор, пока вещества, содержащиеся в этих растворах, не прореагируют без остатка. Момент окончания реакции – конечную точку титрования – определяют различными методами. Часто для этого используют индикаторы – добавляемые к титруемому раствору вещества, цвет которых изменяется в конечной точке титрования.

Растворимость. Под растворимостью понимают как способность вещества образовывать раствор с данным растворителем, так и количественную характеристику этой способности.

 *Количественно растворимость характеризуется массой вещества, способной при данной температуре раствориться в 100 г растворителя.*

Умение пользоваться этой характеристикой позволяет быстро определить, какую максимальную массу данного вещества можно растворить в заданной массе или заданном объёме растворителя и, наоборот, какую минимальную массу растворителя необходимо взять для растворения заданной массы растворяемого вещества.

Приготовление растворов заданного состава

В лабораторной практике часто возникает необходимость приготовления растворов тех или иных веществ заданного состава – определенной молярной концентрации или заданной массовой доли растворенного вещества. Для этого в качестве исходных используют твердые вещества либо их концентрированные растворы и растворитель (чаще всего – воду).

Исходные растворяемые вещества должны быть достаточно чистыми (квалификации «хч» или «чда»), а вода – дистиллированной.

Необходимую массу твердого вещества взвешивают на теххимических (в случае необходимости – на аналитических) весах, а объёмы воды, другого растворителя или разбавляемого раствора отмеряют с помощью мерной посуды (рис. 4), которая должна быть обязательно чистой.

Мерная посуда

Мерные цилиндры (объём от 5 мл до 2 л). Чтобы отмерить требуемый объём жидкости, её наливают в мерный цилиндр так, чтобы нижний мениск совпадал с делением, отвечающим нужному объёму. Наблюдение за положением мениска жидкости ведут так, чтобы глаз наблюдателя располагался на одном уровне с мениском. Мерные цилиндры используют в случаях, не требующих высокой точности измерения.

Мерные колбы, наиболее часто используемые в практике, имеют ёмкость 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 мл. У них удлиненное узкое горло, на которое нанесена кольцевая метка. Если колба наполнена до этой метки (по нижнему мениску), то объём находящейся в ней жидкости соответствует тому, который указан на маркировке колбы (с точностью 0,01–0,1 мл, в зависимости от объёма колбы). Мерные колбы откалиброваны при определенной температуре (обычно при 20⁰ С).

Пипетки – стеклянные трубки небольшого диаметра с вытянутым нижним концом и расширением в средней части. В верхней части трубки нанесена кольцевая метка. Такие пипетки используют для точного отмеривания небольших (10–100 мл) объёмов жидкости. Широко применяются также градуированные пипетки с делениями, нанесенными на наружной стенке трубки, например, через каждые 0,1 мл. Для наполнения пипетки нижний её конец опускают в жидкость до дна сосуда и засасывают последнюю с помощью резиновой груши так, чтобы она поднялась на 2–3 см выше метки. Затем быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки, вынимают пипетку из жид-

кости, осушают наружную часть пипетки фильтровальной бумагой и доводят уровень жидкости (её нижний мениск) до метки. Отмеренный объём выливают из пипетки, например, в мерную колбу, держа пипетку вертикально и прислонив её кончик к внутренней стенке колбы. Через 10 с после вытекания всей жидкости пипетку можно удалить из колбы.

Бюретки представляют собой стеклянные трубки с делениями, указывающими объём. Цена одного деления, например, 0,1 мл или 0,02 мл. Бюретки имеют оттянутый конец и снабжены краном или запирающей бусиной. Отсчет делений при измерении объёма жидкости бюреткой ведут по положению нижнего мениска жидкости.

 **Очистка посуды** – одно из главных условий правильного измерения объёма растворов. Для очистки посуды применяют соду, хромовую смесь, кислый или щелочной раствор перманганата калия, спиртовой раствор гидроксида калия и т.п. Через 1–2 мин тщательно моют посуду водопроводной водой, а затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой, используя для этого промывалку. Посуду можно считать хорошо вымытой в том случае, если дистиллированная вода полностью стекает с её стенок, не оставляя капель, т. е. стенки хорошо «смачиваются» водой.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Состав растворов

1. Вычислить, сколько соли (безводной или кристаллогидрата) и воды необходимо взять для приготовления заданного количества насыщенного при определенной температуре раствора.

2. Вычислить, сколько соли (безводной или кристаллогидрата) выделится из заданной массы раствора, насыщенного при одной температуре, после его охлаждения до другой температуры.

3. Вычислить концентрации, выраженные другими известными способами, для раствора с известной плотностью, если задана массовая доля (молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов, моляльность, молярная доля) растворенного вещества.

4. Вычислить, сколько вещества и воды необходимо взять для приготовления заданной массы раствора определенной концентрации.

5. Вычислить, сколько вещества необходимо взять для приготовления заданного объема раствора определенной молярной концентрации или раствора с определенной молярной концентрацией эквивалентов вещества.

6. Вычислить, сколько мл концентрированной кислоты с определенной массовой долей и плотностью необходимо взять для приготовления заданного объема раствора определенной концентрации.

7. Вычислить, сколько вещества или воды необходимо добавить к определённому количеству раствора с одной концентрацией и плотностью, чтобы получить раствор с другой концентрацией и плотностью.

Коллигативные свойства растворов

1. Вычислить осмотическое давление раствора; определить молярную массу неэлектролита по осмотическому давлению раствора.

2. Вычислить давление пара растворителя над раствором, определить молярную массу неэлектролита по относительному понижению давления пара растворителя над раствором.

3. Определить температуры кипения и замерзания раствора неэлектролита; вычислить молярную массу неэлектролита по повышению температуры кипения раствора или по температуре замерзания раствора.

4. Вычислить криоскопическую константу растворителя.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подобрать из сборника задач или составить самостоятельно систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.

2. Решить задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. По каким признакам различают такие виды дисперсных систем, как истинные растворы и коллоидные растворы; эмульсии и суспензии?

2. Какие свойства растворов обуславливают их сходство с химическими соединениями и смесями?

3. Какие свойства воды определяют её способность растворять многие вещества?

4. Студент предложил нагревание как способ приготовления ненасыщенного раствора соли из насыщенного раствора. Всегда ли этот способ применим? Ответ поясните, графически изобразив зависимость равновесной молярной концентрации соли в насыщенном растворе от температуры.

5. При смешивании двух веществ, особенно жидких, можно наблюдать два эффекта: а) энтальпийный эффект растворения – температура смеси отличается от температуры исходных веществ (повышается или понижается), б) контракционный эффект растворения – объём смеси отличается от арифметической суммы объёмов исходных жидкостей (увеличивается или уменьшается) при $T = \text{const}$. Приведите все возможные доводы для объяснения наблюдаемых явлений. Ответ иллюстрируйте примерами лекционных демонстрационных опытов.

6. Какие причины обуславливают изменение объёма раствора при растворении в воде серной кислоты; этилового спирта?

7. Почему эндотермические процессы растворения могут самопроизвольно протекать в стандартных условиях, в то время как эндотермические химические реакции, как правило, термодинамически возможны лишь при повышенных температурах?

8. Всегда ли насыщенный раствор соли в воде будет концентрированным? А ненасыщенный – разбавленным? Ответ подтвердите справочными данными.

9. Укажите существенные признаки разбавленного, концентрированного, пересыщенного, насыщенного и ненасыщенного растворов.

10. При постоянном давлении растворимость газов в воде уменьшается при нагревании раствора. Приведите все возможные

доводы в пользу этого утверждения.

11. Опишите, как приготовить 1 л 1 %-го, одномолярного, одномоляльного раствора серной кислоты.

12. Используя справочные данные, начертите кривые растворимости солей: роданида калия, нитрата аммония, сульфата натрия, декагидрата сульфата натрия. Выпишите значения тепловых эффектов растворения указанных веществ. Какова связь между тепловым эффектом растворения вещества и изменением его растворимости с температурой? Как можно это объяснить, применяя принцип Ле-Шателье?

13. Предложите точные методы определения растворимости солей при разных температурах. Какое лабораторное оборудование для этого потребуется?

14. Объясните, пользуясь принципом Ле-Шателье, причину уменьшения давления пара над раствором нелетучего вещества по сравнению с давлением над чистым растворителем.

15. Чем объясняется повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем? Какие зависимости выражает второй закон Рауля? Связаны ли значения криоскопического и эбуллиоскопического коэффициентов со свойствами растворенного вещества и растворителя?

16. Какие методы можно использовать для определения молярных масс твёрдых веществ?

Опыт 1. Приготовление 5% раствора дихромата калия растворением сухого вещества

Получите у преподавателя индивидуальное задание на приготовление определенной массы или объёма раствора соли.

Рассчитайте массы исходных реактивов.

Взвесьте исходное вещество (на часовом стекле), отмерьте нужный объём воды цилиндром.

Перенесите соль в стаканчик на 100 мл, затем обмойте часовое стекло водой из цилиндра (над стаканчиком) и перелейте в стаканчик остаток воды. Размешайте раствор стеклянной палочкой и налейте в мерный цилиндр на 100 мл до $\frac{4}{5}$ его объёма.

Определите плотность раствора ареометром.



По экспериментальному значению плотности, используя метод графической интерполяции и справочные данные о плотности растворов разного состава, найдите фактический состав раствора. Сравните фактический состав раствора с заданным и рассчитайте относительную ошибку.

Вычислите молярную концентрацию приготовленного раствора.

Плотность водных растворов $K_2Cr_2O_7$

Массовая доля $K_2Cr_2O_7$, %	Плотность, г/см ³	Массовая доля $K_2Cr_2O_7$, %	Плотность, г/см ³
1	1,0052	6	1,0408
2	1,0122	7	1,0481
3	1,0193	8	1,0554
4	1,0264	9	1,0628
5	1,0336	10	1,0703

Опыт 2. Приготовление 0,1 М раствора сульфата меди (карбоната натрия) растворением кристаллогидрата

Рассчитайте массу кристаллогидрата сульфата меди для приготовления 50 мл 0,1 М раствора $CuSO_4$. Проверьте расчет у преподавателя.

Взвесьте необходимое количество соли на технохимических весах.

Вставьте в мерную колбу на 50 мл воронку, пересыпьте в неё навеску соли (количественно). Добавляйте небольшими порциями в колбу воду из промывалки, перемешивая раствор до полного растворения соли. Затем добавьте воду до метки на горлышке колбы.

Закройте колбу пробкой и перемешайте раствор, переворачивая колбу несколько раз вверх дном. Приготовленный раствор сдайте лаборанту.

Опыт 3. Приготовление раствора серной кислоты 0,1 М ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$) разбавлением более концентрированного раствора

Определите концентрацию исходного раствора серной кислоты, используя ареометр и таблицу зависимости плотности раствора от концентрации (см. справочник).

Рассчитайте объем исходного раствора для приготовления 100 мл 0,1 М ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$) раствора серной кислоты.

Налейте в мерную колбу на 100 мл 40–50 мл дистиллированной воды.

Отмерьте объём исходного раствора кислоты с помощью бюретки, внося его в мерную колбу небольшими порциями.

Перемешайте раствор, в случае его разогрева охладите колбу под струёй водопроводной воды.

После охлаждения долейте воду до метки. Закрыв колбу пробкой, тщательно перемешайте раствор, переворачивая колбу вверх дном и взбалтывая.

Опыт 4. Определение точной концентрации раствора кислоты методом титрования

К определенному объёму исследуемого раствора кислоты добавляют раствор щелочи с точно известной концентрацией (титрованный раствор) до нейтрализации. Момент нейтрализации устанавливают по изменению окраски индикатора.

Заполните бюретку раствором щелочи выше нулевого деления, а затем спустите жидкость до деления, принятого за начало отсчета (обычно до 0,0 мл). Необходимо следить за тем, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха. При отсчитывании уровня раствора в бюретке глаз наблюдателя и нижний край мениска жидкости должны находиться на одной горизонтали.

В коническую колбу емкостью 100 мл перенесите пипеткой 10,0 мл приготовленного раствора кислоты и прилейте 2–3 капли индикатора (фенолфталеина или метилоранжа). Пользуясь промывалкой с дистиллированной водой, смойте капли раствора кислоты со стенок конической колбы и проведите титрование. Приливать щелочь к кислоте следует небольшими порциями, непрерывно помешивая раствор: для этого колбу держите за горло

пальцами правой руки, а зажим бюретки открывайте левой рукой. Конец титрования определяется по появлению едва заметной, не исчезающей в течение 30 с, малиновой (фенолфталеин) или желтой (метилоранж) окраски. Отметьте показание бюретки с точностью до 0,1 мл и добавьте еще одну каплю раствора щелочи. Появление вполне заметной окраски раствора указывает, что последняя капля оказалась избыточной. Повторите опыт еще 2 раза, каждый раз заполняя бюретку раствором щелочи до нулевого деления. Рекомендуется следующий порядок записи в тетради:

Номер опыта	Объем р-ра кислоты, мл	Объем раствора щелочи, мл	Концентрация щелочи, моль/л	Концентрация кислоты, моль/л



Используя результаты титрования, по закону эквивалентов рассчитайте точную концентрацию приготовленного раствора кислоты.



Сравните фактический состав раствора с заданным и рассчитайте относительную ошибку. Что могло послужить источником полученной погрешности?

Опыт 5. Приготовление пересыщенного раствора сульфата меди

Рассчитайте, какую массу кристаллогидрата сульфата меди (медного купороса) надо взять на 10 мл воды, чтобы приготовить раствор, насыщенный при 50° (см. справочник). Полученный при нагревании раствор доведите почти до кипения и быстро отфильтруйте через складчатый фильтр (воронка должна быть горячей) в коническую колбу, находящуюся на водяной бане. Если в фильтрате образовались кристаллы, их необходимо перевести в раствор осторожным нагреванием. Раствор охладите до комнатной температуры (не перемешивая) и внесите в него маленький кристаллик исходной соли. Что наблюдается? Изменяется ли температура раствора?



Объясните кристаллизацию соли. Дайте определение понятий: насыщенный, ненасыщенный и пересыщенный растворы, объясните их кинетическую и термодинамическую устойчивость.

Опыт 6. Приготовление пересыщенного раствора тиосульфата натрия

Положите несколько кристаллов соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в сухую пробирку и медленно нагрейте до расплавления. Закройте пробирку ватой и дайте ей охладиться. Охлажденную до комнатной температуры пробирку резко встряхните. *Что при этом наблюдается?*



Нагреванием пробирки с солью снова получите прозрачный раствор. Охладите и внесите в пробирку маленький кристаллик исходного вещества. Опишите наблюдаемое явление.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ

(выполняются группами студентов)

Определение растворимости соли в различных растворителях.

Изучение зависимости растворимости веществ от температуры.

Определение тепловых эффектов растворения различных солей.

Определение температуры замерзания раствора и изучение зависимости температуры замерзания раствора от его концентрации.

Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате карбоната натрия (титрование раствора).

Определение молярной массы эквивалентов неизвестной кислоты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. При нормальных условиях колба неизвестного объёма заполнена неизвестным газом. Колба погружена горлом в неизвестную жидкость и открыта пробка. Газ хорошо растворим в жидкости, и она полностью заполнила колбу. После этого колбу закрыли, и раствор хорошо перемешали. Назовите точную концентрацию полученного раствора.

2. Какая масса гексагидрата хлорида магния выпадет из 300 г насыщенного при 80°C раствора при охлаждении до 20°C ,

если растворимость безводной соли при этих температурах равна 65,8 и 54,8 г соответственно?

3. Образец хлорида аммония массой 0,15 г растворили в воде, к полученному раствору добавили раствор гидроксида калия объёмом 30,0 мл с молярной концентрацией 0,115 моль/л и затем прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование избытка щелочи израсходовали раствор серной кислоты объёмом 6,30 мл с концентрацией $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,105$ моль/л. Вычислите массовую долю примесей в исходном образце.

4. Температура замерзания раствора, содержащего 2,44 г бензойной кислоты $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ в 100 г бензола, равна 4,834 °С. (Температура плавления бензола 5,5 °С, криоскопическая постоянная бензола 5,12.) Объясните эти экспериментальные данные.

5. Для раствора, содержащего одно нелетучее растворенное вещество в каком либо растворителе, объясните, как понижается давление пара растворителя под влиянием нелетучего растворенного вещества по сравнению с давлением пара чистого растворителя в зависимости от: 1) мольной доли растворителя либо 2) мольной доли растворенного вещества при постоянной температуре.

Если давление пара чистой воды при 300 К равно 3,5649 кПа, то каким должно быть давление пара раствора, содержащего 0,1000 моль глюкозы в 1,000 кг воды?

Как должно повлиять на давление пара данного раствора глюкозы растворение в нём 0,2000 моль мочевины?

Постройте графики, которые показывают:

– изменение давления водяного пара от температуры в интервале 273–373 К;

– относительное положение кривой давления пара чистого растворителя и раствора какого-либо нелетучего вещества в этом растворителе вблизи точки кипения чистого растворителя.

Воспользуйтесь вторым графиком и объясните, на чем основан метод определения относительной молекулярной массы по измерению температуры кипения; четко сформулируйте все приближения и предположения, которые приходится использовать для обоснования этого метода.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ.....	3
Общие сведения	3
Техника безопасности и меры предосторожности.....	4
Оказание первой медицинской помощи пострадавшим	5
Требования к отчету по работе.....	6
Этапы выполнения УИРС	7
Рекомендации к отработке умений решать типовые задачи.....	7
Критерии оценки решения качественных и экспериментальных задач	7
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, РЕАКТИВЫ, НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	44
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	70
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	87
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. РАСТВОРЫ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ.....	98

Учебное издание

ОБЩАЯ ХИМИЯ.
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Лабораторный практикум

К о с т ы р и н а Татьяна Васильевна

С т о р о ж е н к о Татьяна Пантелеймоновна

В о л ы н к и н Виталий Анатольевич

Подписано в печать 26.10.2015. Печать цифровая.
Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Уч.-изд. л. 7,1. Тираж 100 экз. Заказ №

Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Издательско-полиграфический центр
Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.