

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

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Краснодар
2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

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

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Краснодар
2022

УДК 54(076.5)

ББК 24.1

К 726

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор

Т.Н. Боковикова

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, 2022. – 224 с.

Лабораторный практикум содержит указания к выполнению лабораторных работ 1-й части 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, 2022

© Костырина Т.В., Стороженко Т.П., Волынкин В.А., 2022

In questions of science, the authority of a thousand is not worth the humble reasoning of a single individual.

Galileo Galilei

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.** Необходима 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 убирать 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 перепутать 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, а 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.

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 промой-

те 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 предлагае-

мых 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. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ

Цель работы. Изучить основные правила и приемы работы в химической лаборатории. Научиться проводить очистку твердых, жидких и газообразных веществ.

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.

3. Научиться очищать вещества методами перекристаллизации, возгонки, перегонки.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

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.).

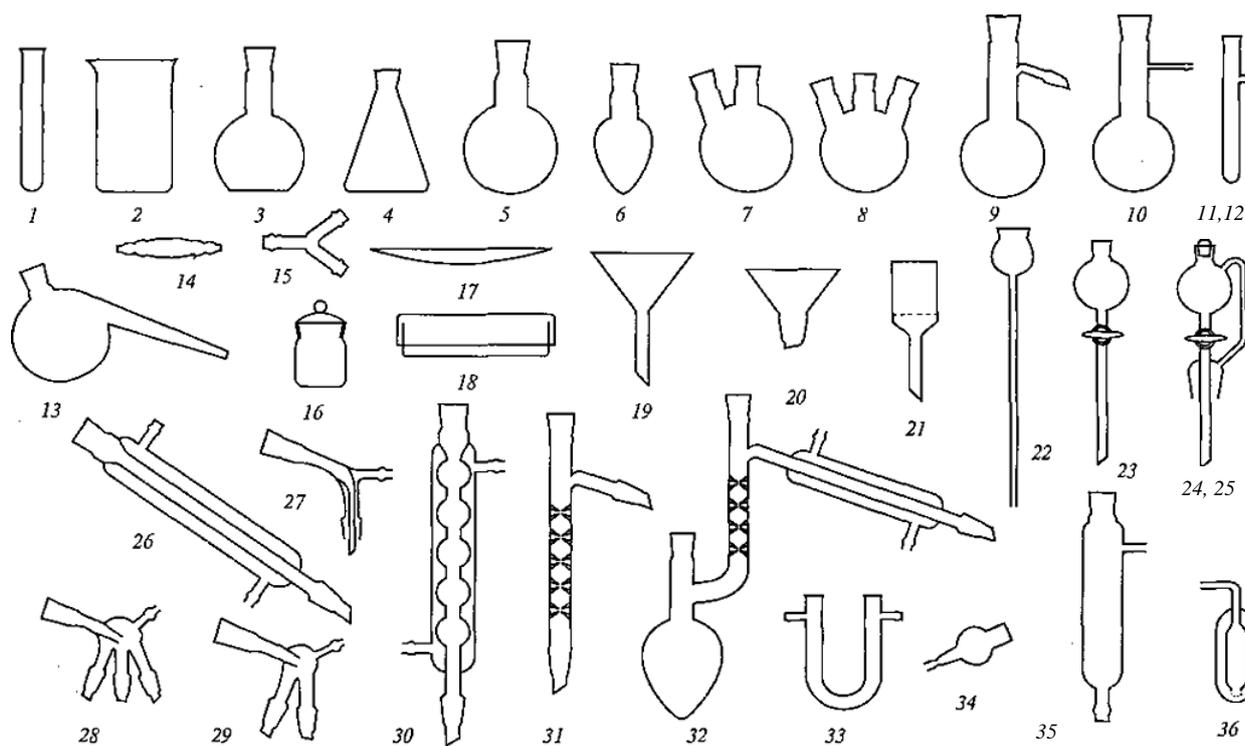


Рис. 1. Стекло́нная химическая посуда: 1 — пробирка; 2 — стакан химический; 3 — колба плоскодонная; 4 — колба коническая (Эрленмейера); 5 — колба круглодонная; 6 — колба Кляйзена; 7 — колба двугорлая; 8 — колба трехгорлая; 9, 10 — колбы Вюрца; 11, 12 — пробирки Вюрца; 13 — реторта; 14 — переходник; 15 — 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

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-, дву- (7), трехгорлыми (8) и т.д.

Колба Кляйзена 6 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.

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 проточного холодильника (пар поступает с одной стороны холодильника, а жидкость вытекает с другой), так и обратного холодильника (жидкость стекает обратно в колбу).

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.

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.

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

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

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 содержани-

ем 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.

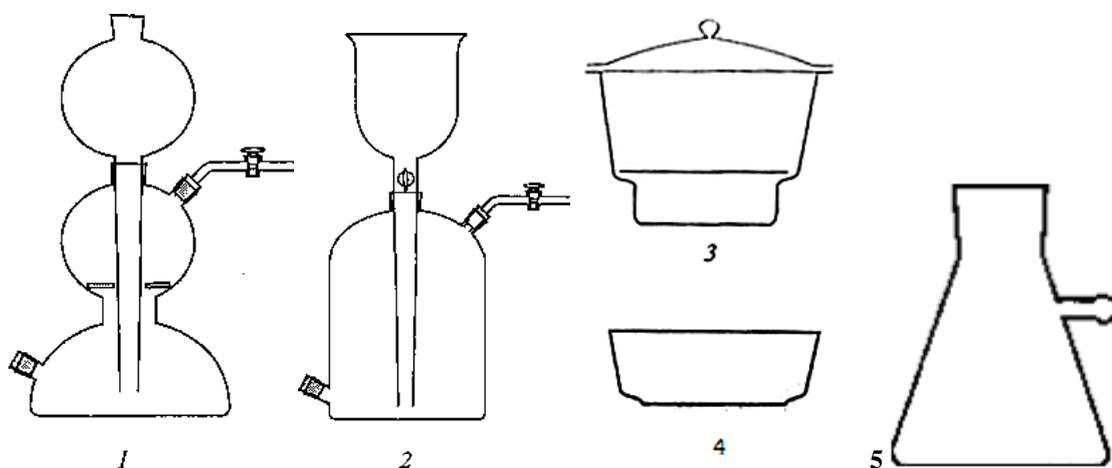


Рис. 2. Стекланные лабораторные приборы: 1 — аппарат Киппа; 2 — газометр; 3 — эксикатор; 4 — кристаллизатор; 5 — колба Бунзена

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).

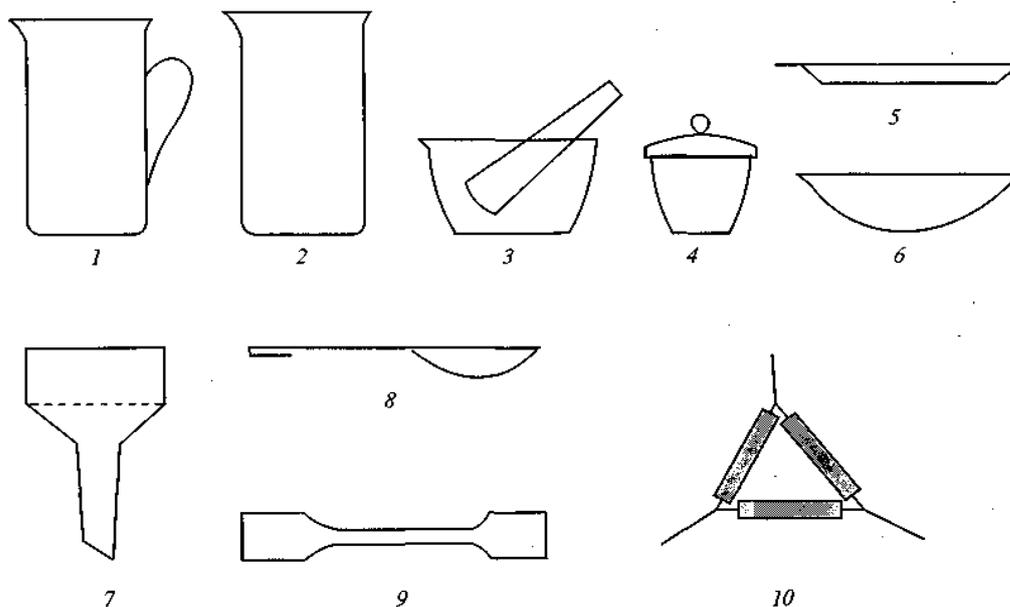


Рис. 3. Фарфоровая посуда: 1 — кружка; 2 — стакан; 3 — ступка с пестиком; 4 — тигель с крышкой; 5 — лодочка; 6 — чашка для упаривания; 7 — воронка Бюхнера; 8 — фарфоровая ложка; 9 — шпатель; 10 — треугольник

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.

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.

Треугольники 10 необходимы для установки тиглей на кольце штатива.

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).

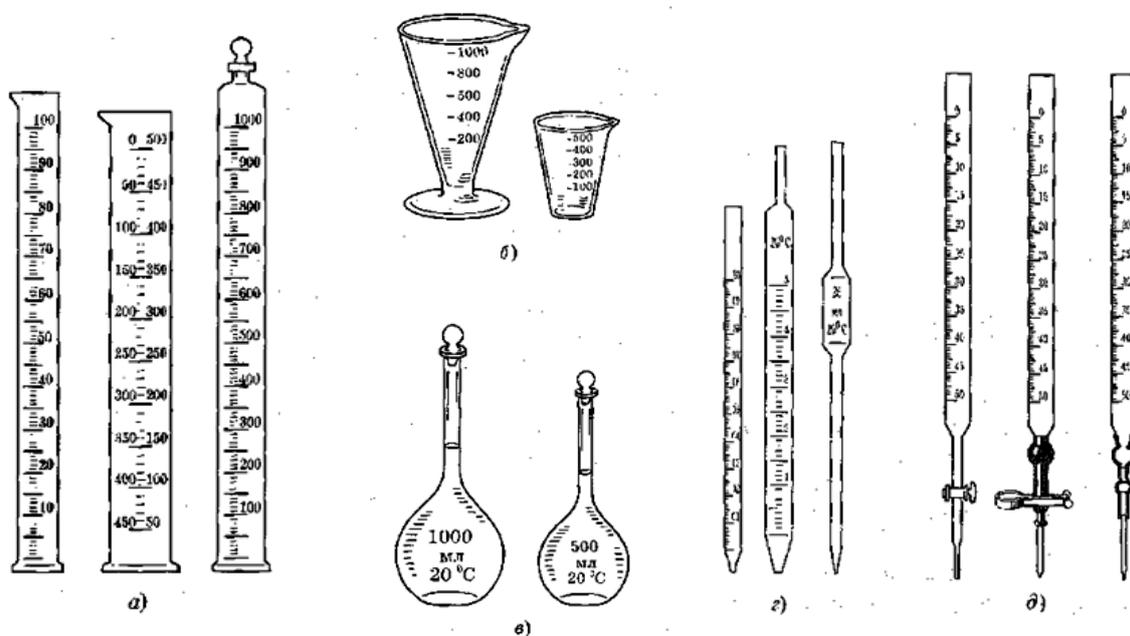


Рис. 4. Мерная посуда

! 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) 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) (з) с кольцевой меткой предназначены для отбора строго заданного объема жидкости.

Бюретки с различными затворами (д) предназначены для отбора точного объема жидкостей, а также титрования.

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 рекомендуется 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 забилось 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 отмывания 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 перемешивании добавляют 100 мл 96% 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.

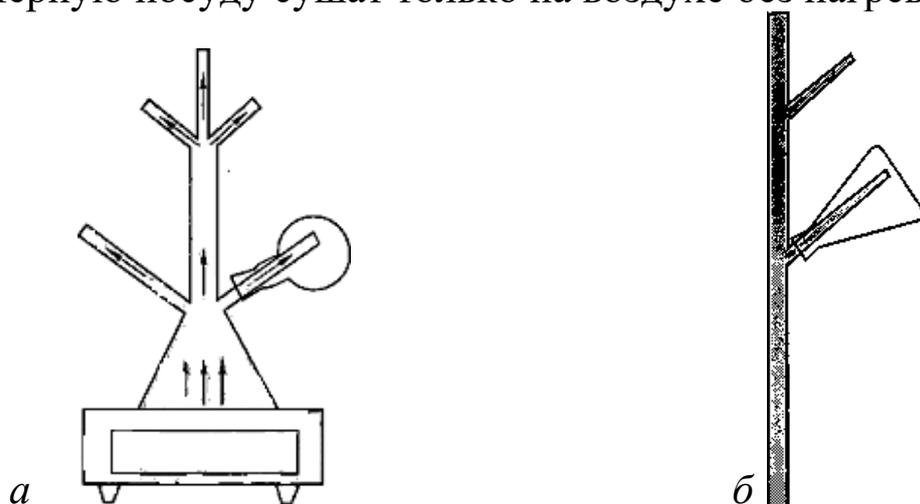


Рис. 5. Сушилки для химической посуды: а — электросушилка для высушивания струей горячего воздуха; б — сушилка для высушивания на воздухе

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.

Максимально допустимое содержание определяемых примесей в реактивах регламентируется Государственным стандартом. 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.

Чистота веществ, которые используются в качестве лекарственных препаратов, определяется Государственной фармакопеей Российской Федерации. Количественное содержание индивидуального вещества и определенных примесей для каждого лекарственного препарата строго регламентируется. Например, согласно ГФ XIV (2018) препарат натрия хлорид должен содержать не менее 99,5% NaCl в пересчете на сухое вещество и не более 0,0003% железа, 0,0005% тяжелых металлов 0,0005 сульфатов, 0,004% солей аммония, 0,00005% мышьяка.

В практикуме твердые реактивы фасуют в маленькие склянки емкостью 100 – 150 мл и размещают на полках 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 воспламеняющие-

ся 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.

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



Рис. 6. Загрузка сыпучих веществ в колбу

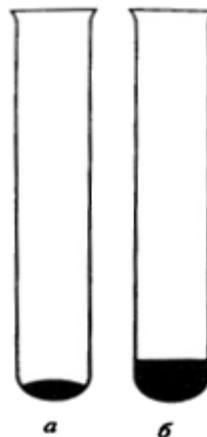


Рис. 7. Рекомендуемые количества реагентов для проведения качественных опытов: а — твердое вещество; б — раствор

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).

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 стеклодувных работ, а также для прокаливания веществ в железных тиглях.

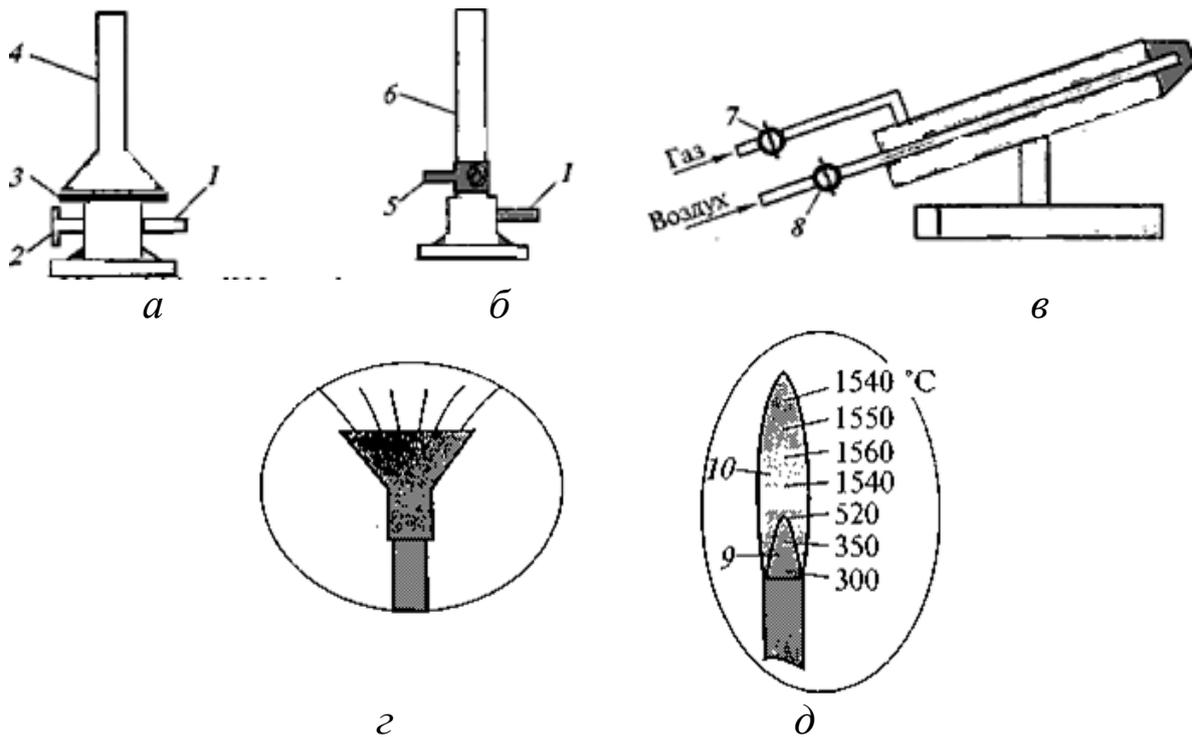


Рис. 8. Газовые горелки: *а* — горелка Теклю; *б* — горелка Бунзена; *в* — паяльная горелка; *г* — горелка с насадкой «ласточкин хвост»; *д* — строение; *1* — боковой отвод; *2* — вентиль; *3* — диск; *4* — конусообразная трубка; *5* — вращающаяся муфта; *6* — рожок; *7* — кран подачи газа; *8* — кран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

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.

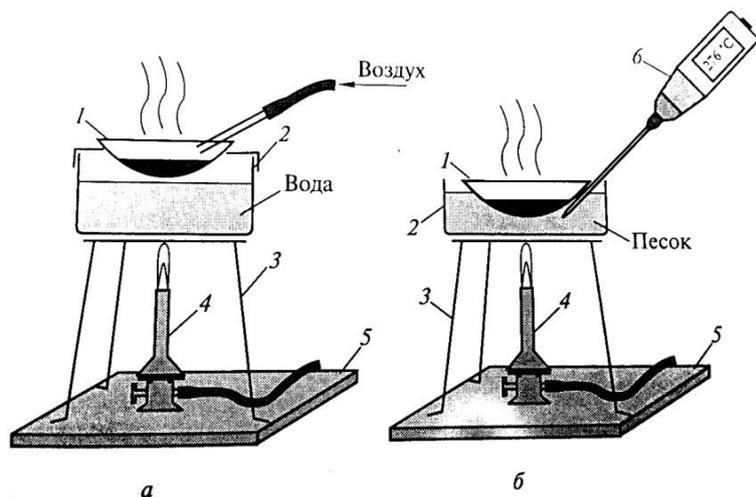


Рис. 9. Упаривание раствора на водяной (паровой) (а) и песчаной (б) банях: 1 — чашка для упаривания; 2 — баня водяная (песчаная); 3 — треножник; 4 — горелка; 5 — подставка из термостойкого материала; 6 — термометр цифровой

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.

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.

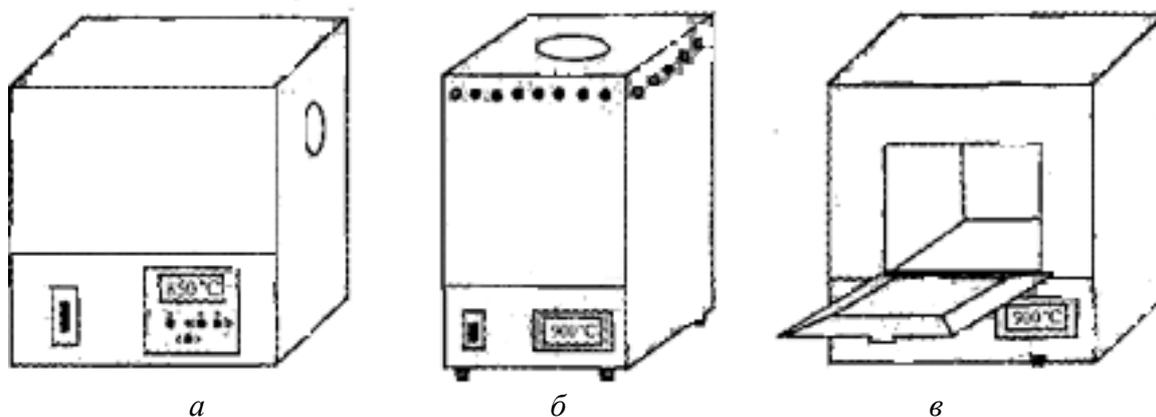


Рис. 10. Печи электрические с терморегуляторами: *а* – трубчатая печь; *б* – тигельная (шахтная) печь; *в* – муфельная печь

4. Приемы работы в химической лаборатории

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 химиче-

ского 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 частей, фиксируемых 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 и применить для крепления деталей, находящихся вне зоны нагрева, в противном случае в качестве прокладочного материала рекомендуется использовать толстую стеклоткань, 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 надрез и отломите ненужный конец. Острые кромки стекла можно оплавить.

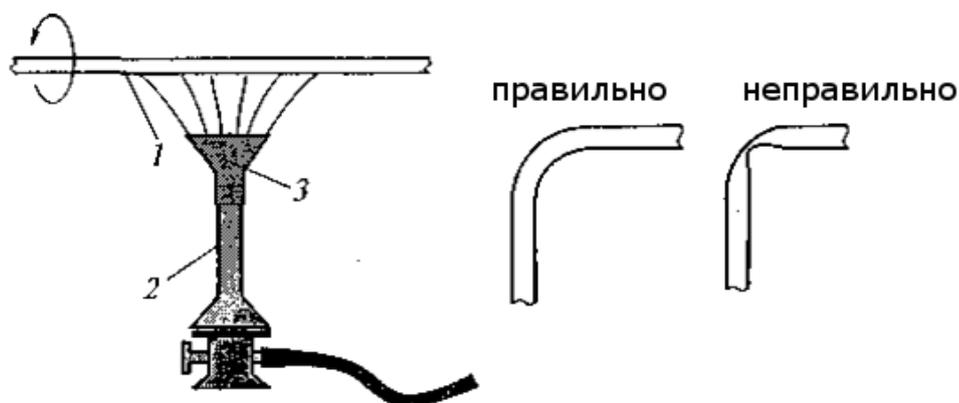


Рис. 11. Сгибание стеклянных трубок: 1 — стеклянная трубка; 2 — горелка; 3 — насадка «ласточкин хвост»

Изготовление капилляров. Стеклянную 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. 6), 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) пластину 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.

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 кольце 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.

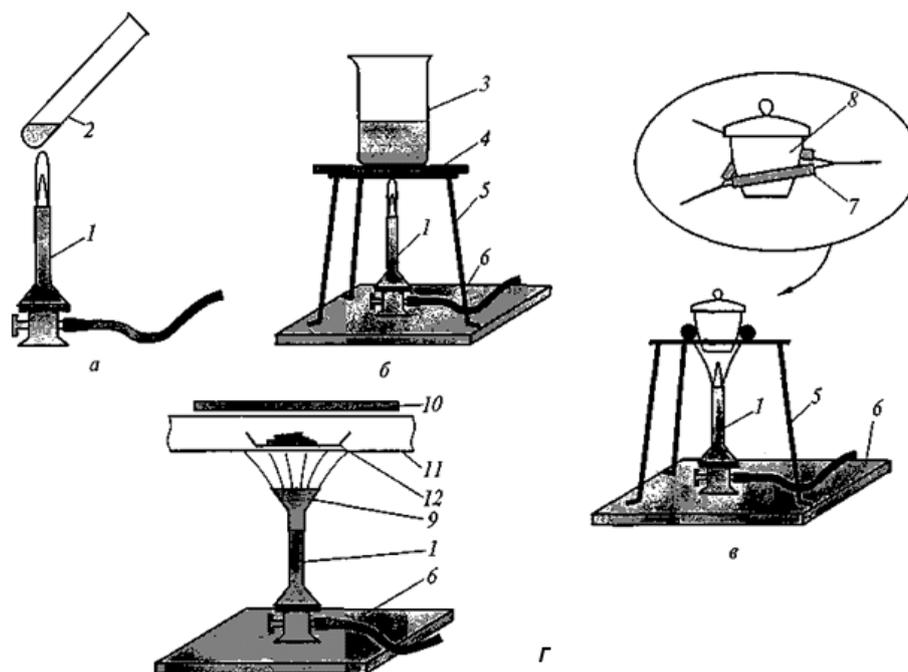


Рис. 12. Приемы нагревания: *a* — в пробирках; *б* — в плоскодонной тонкостенной посуде; *в* — в тиглях; *г* — в реакционных трубках; 1 — горелка; 2 — пробирка; 3 — стакан; 4 — асбестовая сетка или стеклокерамическая пластина; 5 — треножник; 6 — теплоизолирующая подставка; 7 — треугольник; 8 — тигель;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

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, *г*) 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 уста-

навливают 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 реакционного сосуда, так как воздух является плохим проводником тепла.

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
$T_{\text{min}}, ^\circ\text{C}$	- 17,3	- 18,5	- 21,2	- 40

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 темпе-

ратуру до 21,2°C. Использовать снег для приготовления охлаждающих смесей с солью не рекомендуется: он слишком рыхлый.

Получение газов

В практикуме используются следующие газы:

- 1) газы промышленного производства, поставляемые в стальных баллонах: азот, кислород, аргон, углекислый газ;
- 2) газы, получаемые в лаборатории химическим путем: хлор, аммиак, водород, диоксид серы, оксиды азота и др.

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

Газообразные вещества в лаборатории получают различными химическими реакциями. 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).

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 приостановить ее можно, прекратив нагревание. Если же нагревание для реакции не требуется, то она идет до тех пор, пока не израсходуются исходные вещества (или одно из них). В этом заключается недостаток данного прибора.

В тех случаях, когда используется взаимодействие *твердого вещества с жидкостью (раствором)* или *двух жидкостей (растворов)*, например при получении хлора, хлороводорода, оксидов азота, оксида серы (IV), целесообразно проводить реакцию

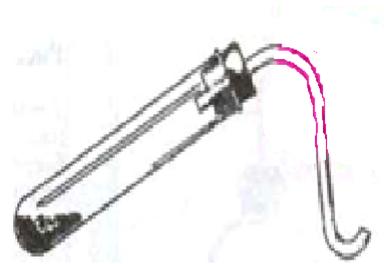


Рис. 13. Простейший прибор для получения газа

в приборе, состоящем из колбы Вюрца (колбы с боковым отростком) и капельной воронки (рис. 14).

Таблица 3

Рекомендуемые способы получения газов

Газ	Источник газа	Примеси
Водород	$H_2SO_4(20\%) + Zn$	$H_2O, SO_2, H_2S, (AsH_3)$, аэрозоли
	$HCl (20\%) + Zn$	$H_2O, HCl, (AsH_3)$, аэрозоли
Кислород	Баллон	H_2O, N_2
Азот	То же	H_2O, O_2
Аргон	То же	H_2O, O_2
Хлор	$HCl (конц.) + KMnO_4$	H_2O, HCl , аэрозоли
	$HCl (конц.) + MnO_2$	H_2O, HCl , аэрозоли
Хлороводород	$H_2SO_4 (конц.) + NaCl (кр.)$	H_2O , аэрозоли
Бромоводород	$Br_2 + P (кр.) + H_2O$	H_2O, Br_2 , аэрозоли
Иодоводород	$I_2 + P (кр.) + H_2O$	H_2O, I_2 , аэрозоли
Сероводород	$HCl (20\%) + FeS$	H_2O, HCl , аэрозоли
Аммиак	$NH_3(конц. р-р) + NaOH (кр.)$	H_2O , аэрозоли
	Нагревание смеси $Ca(OH)_2 (кр.)$ и $NH_4Cl (кр.)$	H_2O , аэрозоли
Оксид азота (II)	$HNO_3 (20-30\%) + Cu$	H_2O, NO_2 , аэрозоли
Оксид азота (IV)	$HNO_3 (конц.) + Cu$	H_2O, NO , аэрозоли
	$Pb(NO_3)_2 + SiO_2 (нагрев.)$	H_2O, O_2
Оксид серы (IV)	$H_2SO_4 (конц.) + Na_2SO_3(Кр.)$	H_2O , аэрозоли
	$H_2SO_4 (конц.) + Cu$	H_2O , аэрозоли
Оксид углерода (II)	$H_2SO_4 (конц.) + HCOOH$	H_2O , аэрозоли
	$H_2SO_4 (конц.) + H_2C_2O_4$	H_2O, CO_2 , аэрозоли
Оксид углерода (IV)	Баллон	H_2O
	$CaCO_3 + HCl (1:1)$	H_2O, HCl , аэрозоли

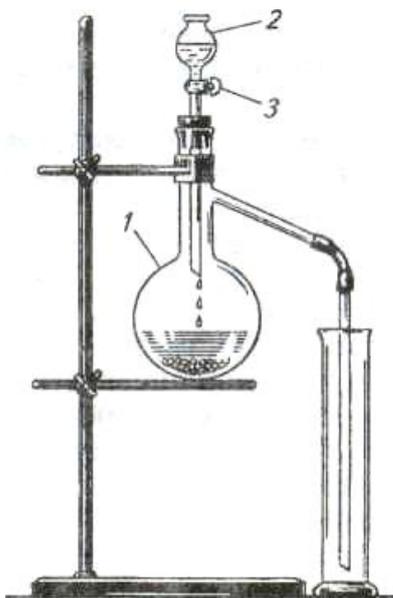


Рис. 14. Прибор для получения газа: 1 — колба с боковым отростком (колба Вюрца); 2 — капельная воронка; 3 — двухходовой стеклянный кран

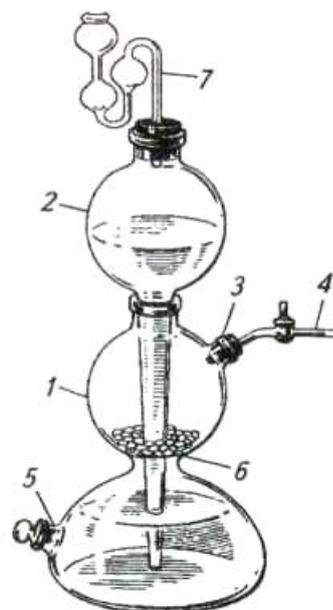


Рис. 15. Аппарат Киппа: 1 — сосуд с сужением; 2 — шарообразная воронка; 3 — верхний тубус; 4 — газоотводная трубка с краном; 5 — нижний тубус; 6 — диск для размещения твердого реагента; 7 — водяной затвор

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 соотношении 1:1 или 1:2; концентрированную серную ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) разбавляют в соотношении 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 основных 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 сопри-

косновение 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.

В тех случаях, когда не требуется получать газ в больших объемах, целесообразно вместо аппарата Киппа использовать его аналог — малогабаритный прибор полуавтоматического действия, часто называемый 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 открытом зажиме 3 наливают кислоту.

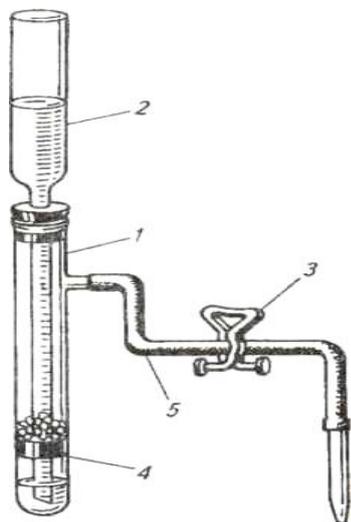


Рис. 16. прибор Д. М. Кирюшкина: 1 — большая пробирка (объемом примерно 40 мл); 2 — цилиндрическая воронка с длинным отростком; 3 — зажим; 4 — резиновое кольцо с боковыми прорезями; 5 — газоотводная трубка

Хранение газов

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

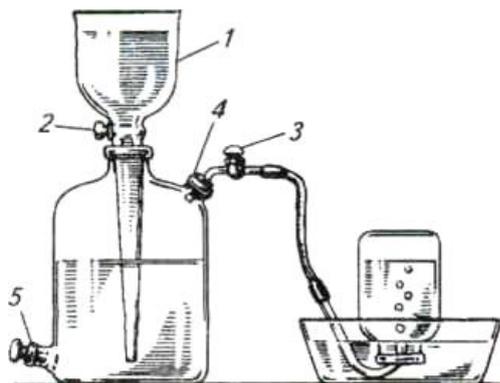


Рис. 17. Наполнение газом газометра: 1 — воронка; 2, 3 — стеклянные краны; 4, 5 — тубусы

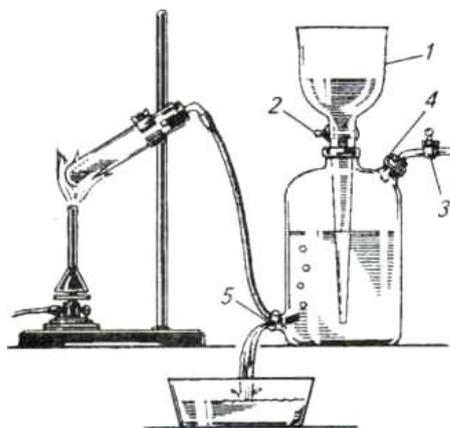


Рис. 18. Наполнение сосуда газом из газометра: 1 — воронка; 2, 3 — стеклянные краны; 4, 5 — тубусы

Газометр (рис. 17) состоит из толсто-стенного сосуда вместимостью 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. 18): 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

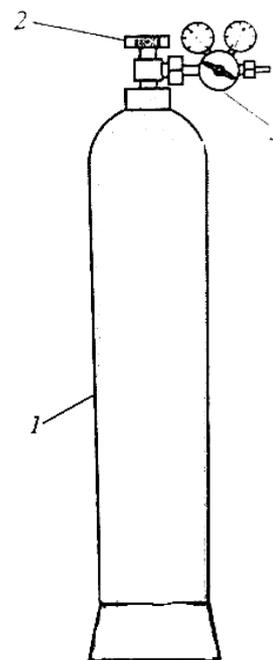


Рис. 19. Газовый баллон: 1 — баллон; 2 — вентиль; 3 — редуктор

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 др.*

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 подвергать 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* — соби́рание газа с плотностью по воздуху более единицы (например, хлора, окси́да азота (IV)), рис. 20, *б* — соби́рание газа с плотностью по воздуху менее единицы (водорода, аммиака).

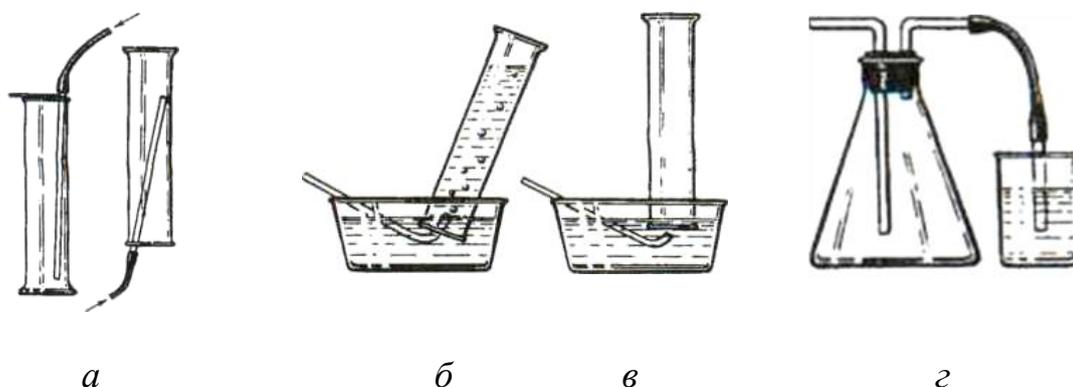


Рис. 20. Соби́рание газов: *а* — вытеснением воздуха (газ тяжелее воздуха); *б* — вытеснением воздуха (газ легче воздуха); *в* — вытеснением воды; *г* — соби́рание ядовитого газа

Вытеснением воды собирают газы, которые не взаимодействуют с водой и плохо в ней растворяются. Соби́рание 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. Например, для поглощения окси́да

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.

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?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВ

Цель работы. Овладеть основными правилами и приемами очистки твердых, жидких и газообразных веществ.

Задачи:

1. Уметь очищать вещества методами перекристаллизации, возгонки, перегонки.
2. уметь определять плотность, температуры плавления и кипения веществ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Применяемые в химической практике вещества должны быть достаточно чистыми, т.к. истинные свойства индивидуальных веществ проявляются лишь тогда, когда они очищены от примесей, сопутствующих им в природных материалах, и от загрязнений, попадающих в них в процессе получения. Состав вещества определяют с помощью количественного и качественного анализа. Чем меньше примесей в исследуемом веществе, тем ближе полученные экспериментальные данные к рассчитанным по формулам и уравнениям.

Каждое чистое вещество имеет определенные физические свойства: цвет, температуру плавления, температуру кипения, плотность и т.д., поэтому чистоту можно определять, изучая эти свойства. На практике чаще всего определяют температуру плавления, температуру кипения и плотность.

Примеси большей частью понижают температуру плавления, температура кипения жидкости при наличии примесей повышается, плотность вещества в присутствии примесей также изменяется.

При работе с реактивами надо всегда помнить, что снижение содержания примесей даже на один порядок приводит к очень резкому возрастанию цены реактива. Поэтому не следует исполь-

зовать для малоответственных работ препараты высокой чистоты.

Очистку веществ от примесей производят различными методами, выбор их определяется свойствами веществ и областью их применения. Широко используются следующие методы очистки: высушивание, перегонка (дистилляция), перекристаллизация, возгонка (сублимация), хроматографическое разделение, экстракция. Для твердых веществ наиболее употребительными методами очистки являются перекристаллизация и возгонка, для жидкостей – фильтрование и перегонка, для газов – отделение примесей путем поглощения их различными химическими реагентами.

Высушивание

Кристаллические и аморфные вещества, устойчивые на воздухе и не разлагающиеся при нагревании в интервале 100–130°, высушивают в сушильном шкафу. Эти же вещества можно высушивать на воздухе и в эксикаторе: над оксидом фосфора (V) безводным хлоридом кальция, концентрированной серной кислотой, твердыми гидроксидами натрия и калия.

Вещества, содержащие в своем составе кристаллизационную воду, высушивают в эксикаторах над осушителем, давление водяного пара над которым соответствует давлению водяного пара над высушиваемым кристаллогидратом (табл. 4).

Таблица 4

Вещество	Давление водяного пара, мл рт. ст. (20°C)
Сульфат меди	1,4
Хлорид кальция	0,36
Гидроксид натрия	0,16
Серная кислота (конц.)	0,003
Гидроксид калия	0,002
Перхлорат магния	0,0005
Оксид фосфора V	0,00002

Гигроскопические твердые вещества, не содержащие кристаллизационной воды, высушивают в эксикаторе над осушителем. Твердые вещества, легко гидролизующиеся влагой воздуха,

а также вещества, окисляющиеся кислородом воздуха, высушивают в вакуум–эксикаторе. Вакуум эксикатор имеет отвод с крапом, с помощью которого он присоединяется через предохранительную промывную склянку к водоструйному насосу, содержащему вакуум внутри эксикатора.

Высушивание органических растворителей

При проведении синтезов неорганических препаратов кроме воды в качестве растворителей используются также органические жидкости, например, спирты, диэтиловый эфир, бензол, тетрагидрофуран, диоксан, сероуглерод, ацетон и др. Очень часто наличие воды в органических растворителях мешает работе.

Для обезвоживания органических растворителей используют химические и адсорбционные методы. Адсорбционный метод осушки можно применять ко всем растворителям. Многие из адсорбентов легко регенерируются.

Высушивание цеолитом

Помещают в колбу емкостью 1 л., снабженную пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной прокаленным хлоридом кальция, 500 мл диэтилового эфира и 50–100 г. свежeproкаленного цеолита. Выдерживать эфир над цеолитом около 2 сут.

При отсутствии цеолита можно использовать оксид фосфора (V). После выдерживания над оксидом фосфора перегоняют эфир над металлическим натрием.

Высушивание хлоридом кальция. В колбу прибора для перегонки жидкостей помещают 30–40 г безводного хлорида кальция и приливают 0,5 л тетрагидрофурана. Выдерживают тетрагидрофуран над осушителем сутки, затем перегоняют в сухой приемник.

Осушение на активном оксиде алюминия

Растворитель медленно пропускают через колонку с основным или нейтральным оксидом алюминия (высота колонки 30–40 см, диаметр 20–40 мм; скорость 200 мл/ч). Степень осушения различных растворителей на Al_2O_3 приведена в табл. 5.

Таблица 5

Растворители	Масса Al ₂ O ₃	Объем осушенной фракции, мл	Содержание воды, %	
			исходное	остаточное
Диэтиловый эфир	100 (нейтральный)	50–250	0,27	0,08
	основной	200–600	1,28	0,01
Бензол	25	100–2500	0,07	0,004
Хлороформ	25	50–800	0,09	0,005
Этилацетат	250	150–350	3,25	0,01

Осушение, очистка 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.

Газы высушивают либо концентрированной серной кислотой, помещенной в промывные склянки, либо пропусканием над осушающими веществами в колонках, либо, наконец, путем глубокого охлаждения. Степень высушивания различными осушителями имеет предел. Она сильно зависит от условий проведения опыта, и состояние равновесия практически никогда не достигается. Ориентировочное представление об эффективности наиболее распространенных осушителей дают данные табл. 6.

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 задерживания частиц вещества-осушителя, увлекаемых потоком газа.

Осушители для газов

Осушитель	Остаточная влага, мг/л	Примечание
CaCl_2	0,2	Не применяется для осушки NH_3 , аминов, спирта или HF . Хорошая влагоемкость
CuSO_4	1,4	Нейтральный, регенерация при 250°C . Неприменим для аммиака, используется в основном в эксикаторах
CaSO_4	0,005	Нейтральный
NaOH	0,16	Неприменим для газов, взаимодействующих со щелочами
CaO , KOH	0,003, 0002	Неприменимы для газов, взаимодействующих со щелочами или содержащих CO_2 . Умеренная влагеёмкость
H_2SO_4 , конц.	0,003	Неприменим для H_2S , NH_3 , ИВГ, C_2H_2 , HCN . Обладает окислительными свойствами
Силикагель	0,002	Регенерируется при 300°C
Al_2O_3	0,0008	Регенерируется при 200°C
P_2O_5	0,00002	Не регенерируется, неприменим для аммиака и галогеноводородов.

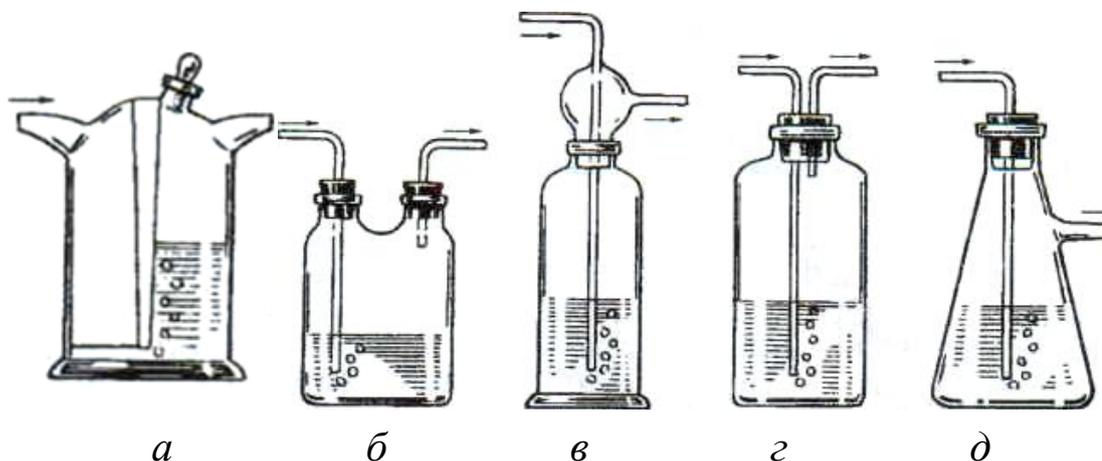


Рис. 21. Слянки для осушения и промывания газов: а — слянка Тищенко; двугорлая слянка; в, г, д — промывалка

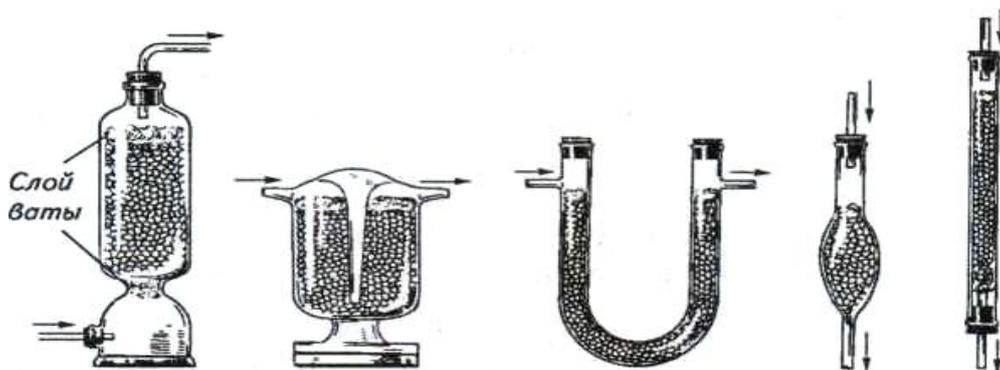


Рис. 22. Хлоркальциевые колонки и трубки

Рекомендуемые реагенты и поглотители примесей в газах приведены в табл. 7.

Таблица 7

Рекомендуемые реагенты и поглотители для очистки газов

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 насыщенным раствором перманганата калия
Мышьяковистый водород (арсин)	Подкисленный насыщенный раствор перманганата калия

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.

Перегонка

Метод очистки веществ перегонкой основан на испарении жидкости при нагревании с последующей конденсацией образовавшихся паров. Собирают конденсат с определенной температурой паров, соответствующей температуре кипения основного вещества. Нелетучие примеси в парообразное состояние не переходят и остаются в перегонной колбе.

Перекристаллизация

Метод перекристаллизации применяется для очистки твердых веществ, растворимость которых в каком-либо растворителе при различных температурах сильно различается. Наиболее чисто в качестве растворителя при перекристаллизации неорганических веществ применяют воду. При повышенной температуре (80–100°C) получают раствор, близкий к насыщенному, затем его охлаждают.

При охлаждении вследствие уменьшения растворимости часть растворенного вещества выделяется в виде кристаллов. Полученные кристаллы содержат меньше примесей, чем исходное вещество, так как раствор относительно примесей (которых мало) является ненасыщенным и примеси не будут выделяться вместе с кристаллами основного вещества. Перекристаллизация малоэффективна, если примесью является малорастворимое вещество или если примесь изоморфна очищаемому веществу (образует с ним смешанные кристаллы).

Возгонка

Очистку возгонкой применяют для твердых веществ, которое без разложения переходят в парообразное состояние, минус жидкое, и конденсируются на холодной поверхности снова в виде кристаллов. Таким образом можно очистить йод, серу, хлорид аммония и некоторые другие вещества.

Разделение и очистка неорганических соединений методами хроматографии

Под хроматографией в настоящее время понимают все методы разделения смесей, основанные на распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной фазой и подвижной фазой, называемой элюентом, которая протекает через неподвижную. Основные виды хроматографии: адсорбционная, распределительная, ионообменная.

Адсорбционная хроматография основана на различии в распределении вещества между поверхностью адсорбента и элюентом.

Распределительная хроматография основана на различии в распределении компонентов смеси между элюентом и жидкой неподвижной фазой, нанесенной в виде тонкого слоя на поверхность твердого носителя. Возможность разделения компонентов определяется различиями в коэффициентах распределения.

В ионообменной хроматографии происходит обмен между находящимися в растворе ионами и ионами адсорбента. Адсорбенты – искусственные полимерные вещества, включающие ионогенные группировки. В зависимости от характера ионогенных группировок ионообменные смолы могут избирательно поглощать из раствора определенные ионы (такие смолы называют катионитами или анионитами в зависимости от того, поглощают они катионы или анионы).

Экстракция

Экстракция (извлечение) применяется для избирательного извлечения определенных веществ из смесей с использованием жидких несмешивающихся растворителей – экстрагентов.

Использование экстракции основано на законе распределения, согласно которому распределение растворяющегося вещества между двумя любыми несмешивающимися фазами в идеальных системах происходит так, что отношение его концентраций в этих фазах есть величина постоянная: $C_1/C_2 = K$, где K – коэф-

фициент распределения, зависящий от температуры природы растворяющегося вещества и природы растворяющих фаз.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие методы очистки используют в лабораториях и в технологических схемах синтеза неорганических веществ?
2. В чем различия методов очистки газов, жидкостей, твердых веществ?
3. Для очистки каких веществ и от каких примесей можно применять методы возгонки, дистилляции?
4. Какие физико-химические свойства веществ лежат в основе методов перекристаллизации, перегонки, экстракции, хроматографии?
5. Как правильно провести операцию фильтрования?
6. Какое оборудование необходимо для проведения фильтрования под вакуумом?
7. Как собрать установку для перегонки жидкости?
8. Как очищают и осушают газы в лаборатории?
9. Перечислите рекомендуемые реагенты и поглотителями для очистки газов от примесей.
10. Назовите осушители газов.
11. Как можно осушить HCl , CO_2 , NH_3 , воздух и другие газы?
12. Как подобрать тот или иной метод очистки для предложенного вам вещества?
13. Каким образом по физическим свойствам можно судить о степени чистоты вещества?

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Опыт 1. Очистка твердых веществ перекристаллизацией

*Бихромат калия**

Пользуясь таблицей растворимости (справочник), вычислите, какое количество бихромата калия необходимо взять, чтобы получить насыщенный при 60° раствор, исходя из объема воды 25 мл.

Отвесьте на технохимических весах рассчитанное количество растертого в ступке бихромата калия. Высыпьте навеску соли в химический стакан, отмерьте цилиндром 25 мл воды и перелейте в стакан с бихроматом калия. Стакан с содержимым поставьте на асбестовую сетку и нагрейте пламенем газовой горелки почти до кипения, помешивая раствор стеклянной палочкой. ***Почему раствор нагревают почти до кипения и лишь тогда фильтруют?***

Для отделения нерастворимых примесей следует профильтровать горячий раствор сквозь складчатый фильтр в другой стакан, пользуясь воронкой для горячего фильтрования.

Непрерывно помешивая, охладите фильтрат до комнатной температуры, а затем в бане со льдом – до 0°. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера. ***Что содержится в маточном растворе?***

Исследуйте маточный раствор на наличие в нем примеси сульфата калия. Для этого к 2–3 мл маточного раствора, разбавленного 5–10 мл дистиллированной воды, прибавьте 1–2 капли концентрированной соляной кислоты и раствора хлорида бария. Аналогичным образом определите, присутствует ли примесь сульфата калия в выделенном твердом бихромате калия. Сравните полученные результаты. Перенесите бихромат калия в фарфоровую чашку и поставьте ее на 30–40 мин в сушильный шкаф (100°). После охлаждения взвесьте на технохимических весах. Высушивание производите до постоянного веса, т.е. после взвешивания опять поставьте в сушильный шкаф на 10–15 мин, а затем

* Таким же путем можно очистить от примесей нитрат калия, сульфаты калия и натрия, алюмокалиевые квасцы и т. д.

взвесьте снова: если результаты взвешиваний совпадут – высушивание прекратить, если нет – продолжать высушивание.

Определите выход в процентах по отношению к максимально возможному при применении данной методики (учесть неизбежные потери за счет вещества, остающегося в маточном растворе). Вещество сдайте лаборанту.

Бура

Растворимость безводного тетрабората натрия при различных температурах составляет:

t, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
k _s , г/100 г Н ₂ О	1,3	1,6	2,7	3,9	6,7	10,5	20,3	24,4	31,5	41,0

Навеску технической буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой ≈ 6 г, взятую на технохимических весах, высыпьте в термостойкий стакан вместимостью 50 мл, влейте 10 мл воды и растворите при 70-75 °С. Затем раствор отфильтруйте в стакан через складчатый фильтр на воронке с укороченным концом. Фильтрование следует проводить быстро во избежание преждевременной кристаллизации на фильтре и на воронке, так как это увеличивает потери вещества. Фильтрат охладите в ледяной воде до $t = 0-5$ °С, постоянно перемешивая его стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы буры отфильтруйте на воронке Бюхнера и промойте 1-2 мл ледяной воды. Полученные кристаллы высушите между листами фильтровальной бумаги в течение 2-3 дней, взвесьте и рассчитайте выход очищенной буры (в %). Какие потери вещества неизбежно возникают при перекристаллизации? Для проверки чистоты полученного продукта определите температуру плавления кристаллов (см. опыт 7).

Гидрокарбонат натрия

В кольцо металлического штатива вставьте воронку с коротким широким концом и вложите в неё складчатый бумажный фильтр. Под воронку поставьте фарфоровую чашку, помещенную в ступку со снегом или холодной водой.

Отмерьте 100 мл дистиллированной воды и перелейте её в стакан на 200 мл. Нагрейте воду до кипения и высыпьте в неё 12-13 г технического гидрокарбоната натрия. Обратите внимание на загрязненность исходной сухой соли и её насыщенного раствора до фильтрования. Горячий насыщенный раствор профильтруйте через приготовленный складчатый фильтр в фарфоровую чашку. Фильтрат охладите при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Дайте отстояться выпавшим кристаллам и отфильтруйте их на воронке Бюхнера. Влажные кристаллы перенесите на фильтровальную бумагу и высушите их, отжимая между листами бумаги. Оставьте кристаллы на воздухе до полного высыхания (кристаллы не прилипают к стеклянной палочке). Взвесьте полученные кристаллы. Рассчитайте выход продукта в %. Опишите физико-химические свойства NaHCO_3 . Найдите растворимость соли при 80°C и 10°C и рассчитайте сколько очищенной соли можно выделить из технической соли массой 12 г, содержащей 3 % примесей, проводя перекристаллизацию из насыщенного при 80°C раствора и охлаждении до 10°C .

Опыт 2. Очистка хлорида натрия и определение его содержания в смеси

Взвесьте с точностью до 0,01 г. около 10 г смеси поваренной соли с песком. Смесь пересыпьте в стакан и налейте в него 100 мл дистиллированной воды, отмерив ее мерным цилиндром. Нагрейте стакан с жидкостью до кипения на плитке, помешивая содержимое стеклянной палочкой.

Приготовьте складчатый фильтр, вложите его в воронку, смочите дистиллированной водой, и профильтруйте раствор, собирая фильтрат в стакан или колбу. Во время фильтрования в отдельном стакане нагрейте до кипения около 50 мл дистиллированной воды.

После того как вся жидкость будет профильтрована, налейте в стакан с солью 10-12 мл горячей воды, взболтайте, дайте осадку отстояться и слейте раствор в фильтр.

Фильтр трижды промойте горячей водой и последние 2 – 3 мл фильтрата соберите в пробирку. Добавьте в пробирку 2-3 капли раствора азотной кислоты и столько же раствора нитрата серебра

(составить уравнение реакции). Если не образуется осадка, то промывание можно прекратить, в противном случае промывание нужно продолжить.

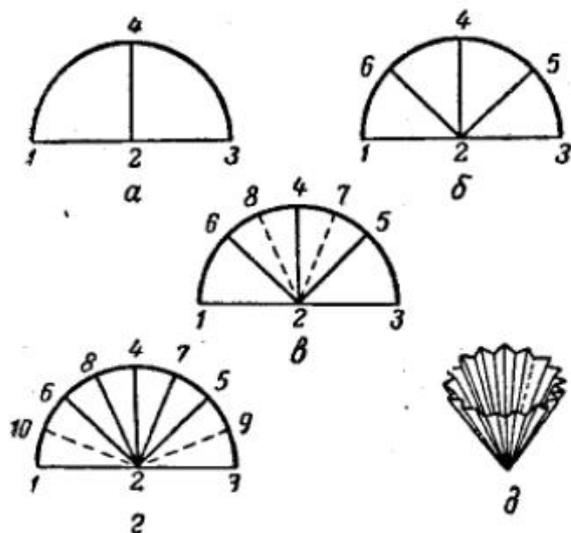


Рис. 23. Изготовление складчатого фильтра.

По найденной плотности раствора, пользуясь справочной таблицей, определите процентное содержание соли в полученном растворе. Используя полученную концентрацию соли, определите общую массу и содержание поваренной соли в исходной смеси с точностью до 0,1%.

Перелейте 50 мл фильтрата в фарфоровую чашку, поставьте чашку на водяную баню и упарьте до половины начального объема. **Почему в этом опыте часть воды необходимо удалить выпариванием?**

Перенесите содержимое чашки в стакан и охладите в ванне со льдом. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите в сушильном шкафу до постоянной массы. Определите выход в процентах по отношению к максимально возможному при применении данной методики.

Опыт 3. Очистка йода

На дно низкого стакана без носика положите 0,5 г кристаллического йода и 0,2 г йодида калия (**зачем добавляется йодид калия?**). Вставьте в этот стакан колбочку, имеющую внизу от-

Раствор охладите и перелейте в мерный цилиндр. Добавлением воды доведите объем до 250 мл и хорошо перемешайте. Раствор перелейте в узкий цилиндр и поместите в него сухой ареометр и определите плотность жидкости. После определения плотности ареометр сполосните водой и уберите в футляр.

росток. Наполните колбочку холодной водой, желательно проточной. Поместите прибор на асбестовую сетку и осторожно нагрейте дно стакана пламенем газовой горелки. Следите за тем, чтобы вода в колбочке была во время опыта холодной. **Что наблюдается?** Кристаллы возогнанного йода соберите в бюкс или на часовое стекло и взвесьте. Определите выход йода в процентах.

Опыт 4. Очистка воды от растворимых в ней примесей (демонстрационный)

Собрать прибор, как показано на Рис. 24, с некоторыми изменениями. Вместо приемника 3 с хлоркальциевой трубкой 5 взять коническую или плоскодонную колбу без пробки. При перегонке жидкости закрыть отверстие приемника ватой или фильтровальной бумагой.

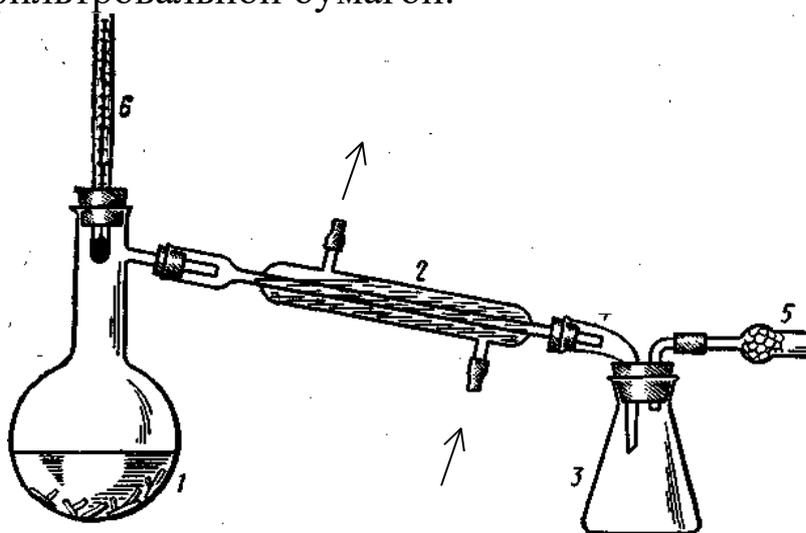


Рис. 24. Прибор для перегонки жидкости.

В колбу Вюрца 1 налить 250 мл раствора сульфата меди, предварительно измерив плотность раствора ареометром. Опустить в колбу кипелки. Закрыть отверстие колбы пробкой с термометром 6. Заполнить холодильник 2 водой (ток воды подается снизу вверх, *почему?*). Нагреть раствор в колбе до кипения. Заметить, при какой температуре закипит раствор. Когда в приемнике соберется 100-120 мл жидкости, нагревание прекратить. Отсоединить приемник от прибора. Измерить плотность отогнанной жидкости. **Содержится ли в ней сульфат меди?**

Опыт 5. Очистка углекислого газа

Познакомьтесь с устройством аппарата Киппа и зарядить его для получения углекислого газа.

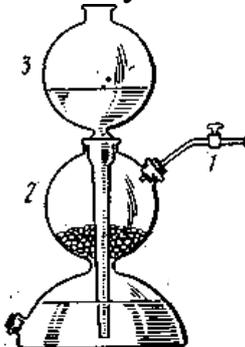


Рис. 25. Аппарат Киппа.

Вынув пробку с краном 1, загрузить на 1/3 средний шар 2 мрамором. Закрывать отверстие среднего резервуара 2 пробкой с газоотводной трубкой и открыть кран 1.

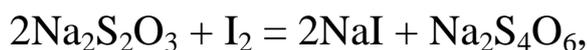
В верхний шар воронки 3 налить такое количество 20%-ного раствора соляной

кислоты, чтобы она, заполнив нижнюю часть аппарата Киппа, покрыла часть мрамора, находящегося в среднем резервуаре 2, после этого закрыть кран 1. **Что наблюдается? Написать уравнение химической реакции, протекающей в аппарате Киппа. Чем может быть загрязнен получающийся при этом углекислый газ?**

Присоединить к аппарату Киппа промывалку, содержащую большое количество дистиллированной воды, и пропустить слабый ток углекислого газа в течение 10–15 мин. Исследовать содержимое промывной склянки на содержание хлористого водорода (реактивы: нитрат серебра, лакмус). Убрать промывалку. Присоединить к аппарату Киппа хлоркальциевую трубку, содержащую обезвоженный сульфат меди. Пропустить через нее ток углекислого газа. Наблюдать происходящее явление. Присоединить к аппарату промывалку с конц. серной кислотой и затем проверить газ на наличие воды. Предложите схему расположения промывалок, обеспечивающую выход чистого углекислого газа и зарисуйте прибор.

Опыт 6. Экстракция. Определение коэффициента распределения йода между двумя растворителями при комнатной температуре.

В две делительные воронки влейте по 20 мл четыреххлористого углерода и по 30 мл дистиллированной воды. Взвесьте в бюксах 0,6 г и 0,3 г йода и добавьте йод в делительные воронки. Растворы энергично перемешивать через каждые 4-5 минут. Процесс вести в течение 50 минут. Наполните бюретку до нулевой метки титрованием раствора 0,1 н тиосульфата натрия. В две конические колбы отберите пипеткой из делительных воронок по 20 мл верхнего водного раствора йода (конец пипетки должен быть опущен на 1 см выше поверхности раздела двух растворов). Добавьте в каждую колбу по 1 мл раствора крахмала. Растворы окрасятся в синий цвет. Подставьте первую колбу под бюретку с раствором тиосульфата натрия и осторожно титруйте им до тех пор, пока от одной капли раствор не станет бесцветным. Запишите израсходованный на титрование объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Затем оттитруйте йод во второй конической колбе. В две другие конические колбы отберите пипеткой по 5 мл раствора йода из нижнего слоя. При опускании пипетки верхний конец ее следует плотно закрыть пальцем, чтобы воспрепятствовать водному раствору попасть в пипетку. Прибавьте в каждую колбу по 5 мл воды. Перемешайте содержимое колбы, титруйте тиосульфатом натрия до тех пор, пока раствор в колбе не будет окрашен в слабо желтый цвет, добавьте 1 мл раствора крахмала, что вызовет посинение раствора в колбе, продолжайте титровать при сильном перемешивании до обесцвечивания раствора. Оттитруйте содержимое второй колбы аналогичным способом. Учитывая, что взаимодействие йода с тиосульфатом натрия протекает по уравнению:



Вычислите нормальную концентрацию йода в исследованных растворах, найдите число граммов йода в 1 л растворителя и коэффициент распределения для обоих растворов. Результаты опыта представьте в таблице:

№	во-	t °C	Количество	Объем раствора, мл	К
---	-----	------	------------	--------------------	---

ронки		I ₂ , г	CCl ₄ , мл	H ₂ O, мл	I ₂ в CCl ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	I ₂ в H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃	
1									
2									

Опыт 7. Определение температуры плавления

Соберите установку по Рис. 26 (прибор для определения температуры плавления). Тонко разотрите в ступке тиосульфат натрия Na₂S₂O₃·5H₂O и заполните им кончик тонкостенного запаянного с одной стороны капилляра. Затем прикрепите последний резиновым кольцом к термометру, обеспечив контакт капилляра с шариком ртути.

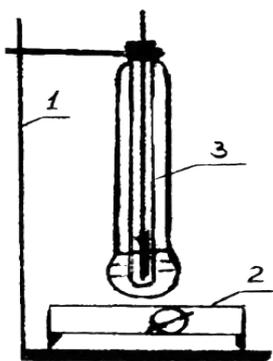


Рис. 26 Прибор для определения температуры плавления

Термометр поместите в пробирку и опустите в стакан с водой. Медленно нагрейте воду, перемешивая её все время мешалкой и наблюдайте за веществом в капилляре. Как только содержимое последнего станет прозрачным, отметьте температуру, которая и будет температурой плавления исследуемого вещества. Сравните полученную величину с указанной в справочнике.

Опыт 8. Определение температуры кипения

Для определения температуры кипения удобно пользоваться колбой Вюрца, в которую вставляют термометр так, чтобы шарик с ртутью не соприкасался с жидкостью, но весь омывался ее паром.

В колбу налейте воду и нагрейте её так, чтобы из отводной трубки шла не очень сильная струя пара. Через несколько минут после начала кипения отмерьте температуру и прекратите нагревание. Отметьте давление по барометру. Полученный результат сравните с температурой кипения воды, приведенной в таблице ниже.

Температура кипения воды

Атмосферное	730	740	750	760	770	780
-------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

давление, мм.рт.ст.						
Температура кипения, °С	98,8	99,3	99,6	100,0	100,4	100,7

Опыт 9. Определение плотности

Для определения плотности жидкости и твердых тел применяют небольшой стеклянный сосуд, называемый пикнометром. Пикнометры бывают различного устройства. Простейший представляет собой маленькую мерную колбу. Объем пикнометра находят взвешиванием его с водой. При точных измерениях перед взвешиванием пикнометр помещают в термостат с определенной температурой и при расчетах вводят температурную поправку на отклонение плотности воды от единицы.

Определение плотности жидкости

Взвесьте сухой и чистый пикнометр. Затем налейте в него исследуемую жидкость (спирт, глицерин и т.п.) до метки и снова взвесьте. Вылейте жидкость, несколько раз ополосните пикнометр дистиллированной водой, затем заполните его этой водой, хорошо вытрите и взвесьте. Полученный результат сравните с величиной, найденной в справочнике.

Форма записи наблюдений.

1. Масса пикнометра.
2. Масса пикнометра с исследуемой жидкостью.
3. Масса пикнометра с водой.
4. Масса воды.
5. Масса жидкости.
6. Плотность жидкости.

Определение плотности металла

В предварительно взвешенный чистый и сухой пикнометр насыпьте немного гранулированного свинца (цинка) и взвесьте. Затем, не вынимая свинца, заполните пикнометр водой, как указано в предыдущей работе и снова взвесьте. После этого вылейте воду, удалите свинец, промойте пикнометр и, наполнив его во-

дой, опять взвесьте. Полученный результат сравните с величиной плотности металла, найденной в справочнике.

Форма записи наблюдений.

1. Масса пикнометра.
2. Масса пикнометра со свинцом.
3. Масса пикнометра со свинцом и водой.
4. Масса пикнометра с водой.
5. Масса свинца.
6. Масса воды.
7. Объем части пикнометра, не заполненного свинцом.
8. Объем свинца.
9. Плотность свинца.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. В насыщенном при 20°C растворе хлорида меди (II) при нагревании растворили еще 5 г соли, а затем охладили раствор до исходной температуры. Определите массу выпавших кристаллов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если массовая доля безводной соли в исходном растворе составляет 0,421. (Ответ: 7,87 г.)

2. Определить массу кристаллогидрата нитрита бария $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделяющуюся при охлаждении до 20°C 800 г насыщенного при 100°C раствора. ($K_s(20^\circ\text{C}) \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 = 67,5$; $K_s(100^\circ\text{C}) \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 = 300,0$ г) (Ответ: 529,7 г)

3. Каким образом по физическим свойствам можно судить о степени чистоты вещества?

4. Необходимо очистить от растворимых примесей методом перекристаллизации образцы двух солей, растворимость которых при нагревании: а) увеличивается; б) уменьшается. Составьте краткие методики очистки.

5. Коэффициент распределения NH_3 между водой и хлороформом $K = C(\text{H}_2\text{O})/C(\text{CHCl}_3) = 22$. В каком из растворителей лучше растворяется газообразный аммиак?

6. Коэффициенты распределения C_1/C_2 уксусной кислоты при небольших ($C < 0,1$ моль/л) концентрациях между водой и другими растворителями равны: диэтиловый эфир – 2, бензол – 13, хлороформ – 8, тетрахлорид углерода – 38. Какой из раство-

рителей наиболее пригоден для экстракции кислоты из водного раствора?

7. Определить степень чистоты карбида кальция, если при взаимодействии 4,4 г. его с водой образовалось 1,5 л ацетилена, объем которого был измерен при 17°C и 103,9 к Па.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3 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 условиях 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.

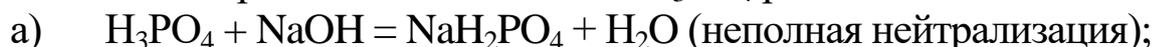
Для кислот в общем случае фактор эквивалентности равен

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

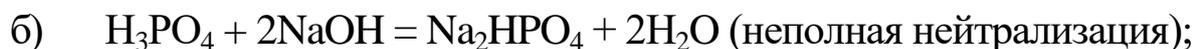
Более точная формула для фактора эквивалентности кислоты:

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

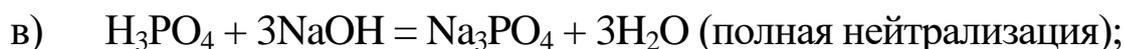
Так, ортофосфорная кислота H_3PO_4 трехосновная, но при неполной нейтрализации (при недостатке щелочи) она может проявлять себя и как одно- или двухосновная кислота, образуя кислые соли. В этих реакциях эквиваленты H_3PO_4 различны:



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



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



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

Для оснований в общем случае:

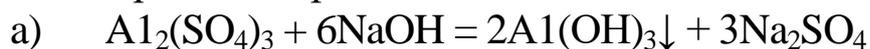
$$f_{\text{экв}} = \frac{1}{\text{кислотность основания}}.$$

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

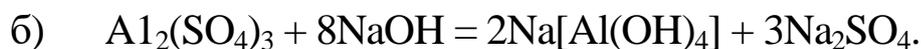
Для средних солей в общем случае: $f_{\text{экв}} = \frac{1}{\text{число ат. (М) в (М)}}$

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

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:



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



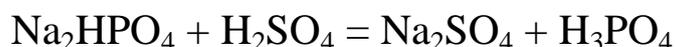
$$\text{Экв}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{1}{8} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \quad f_{\text{экв}} [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{1}{8};$$

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 дигидроксохрома(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:

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

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

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

$$n_э(X) = \frac{n(X)}{f_э(X)}.$$

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 изме-

рения 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 ($M_э(XY)$) — 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:

$$M_3(XY) = \frac{m(XY)}{n_3(XY)}, \text{ или } M_3(XY) = \frac{m(XY) \cdot f_3(XY)}{n(XY)}.$$

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 $22,414 \text{ л/моль}$.

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 ($D_Y(X)$) — это отношение плотности паров одного вещества (X) к плотности паров 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 (К). Допускается измерение температуры по шкале Цельсия в градусах. Значения градусов Цельсия и Кельвина совпадают, однако нулевые точки шкал отличаются на $273,15^\circ$. 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:

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

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 ($\omega(X)$) — отношение массы компонента к общей массе системы:

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

Молярная доля компонента ($\chi(X)$) — 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:

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

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

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

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

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

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:

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

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:

$$\text{Атомная масса элемента} \cdot \text{Удельная теплоемкость} \approx 26,4$$

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.

Зная молярную массу эквивалента и его валентность, 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

$$A = \frac{26,4}{0,31} \approx 86,2$$

Молярная масса эквивалента металла

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

Валентность металла

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

Точное значение молярной массы равно $43,82 \cdot 2 = 87,64$ (г/моль).

Поскольку численное значение относительной атомной массы совпадает со значением молярной массы элемента, то атомная масса металла равна 87,64.

Другим методом определения атомной массы элемента является **метод Канницаро**. В основе метода Канницаро лежит оп-

ределение 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. 27), 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 для внесения вещества.

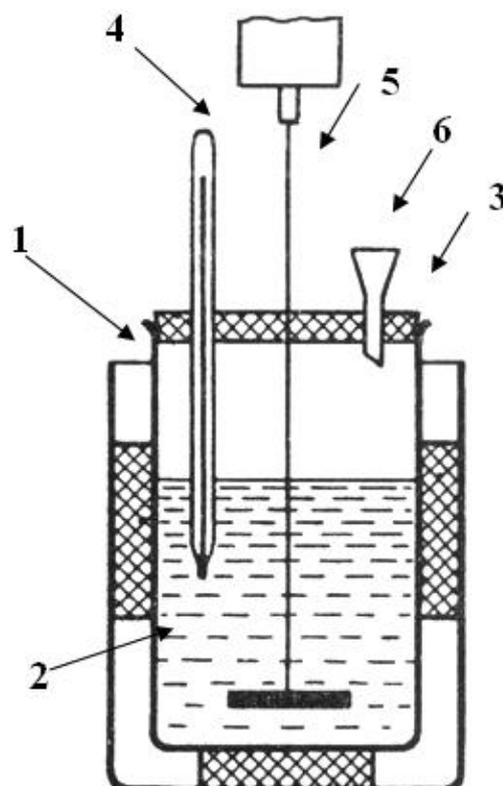


Рис. 27. Калориметр

Необходимо собрать калориметр согласно рис. 27. В стакан емкостью 250 мл налить 100—150 мл воды и нагреть ее до кипения. На теххимических 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 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; $0,753 \frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{К}}$ — удельная теплоемкость стекла; $4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{К}}$ — удельная теплоемкость воды. Уравнение теплового баланса: $q_1 = q_2 + q_3$, или

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

Отсюда удельная теплоемкость металла:

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

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 калориметра 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	

Данные опыта	Результаты
Удельная теплоемкость воды, Дж/г · К	
Удельная теплоемкость стекла, Дж/г · К	
Удельная теплоемкость металла, Дж/г · 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:

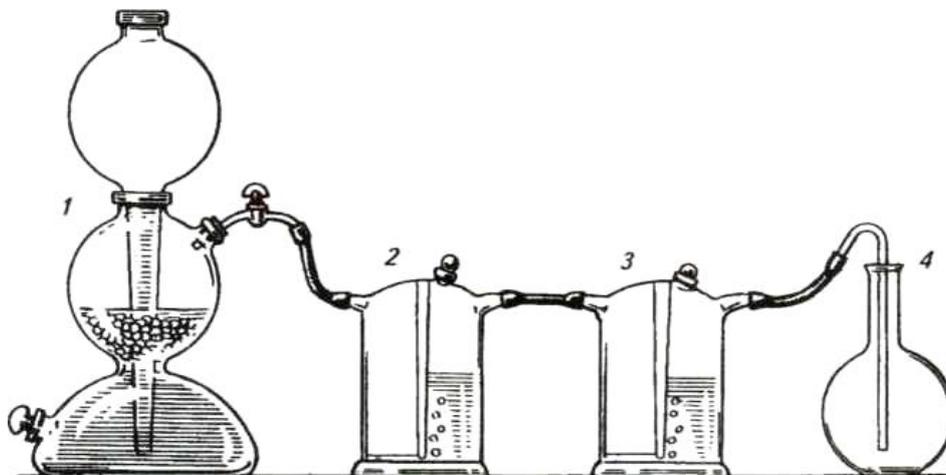
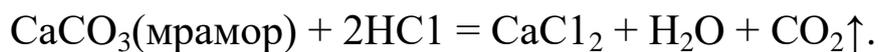


Рис. 28. Установка для получения и очистки оксида углерода (IV): 1— аппарат Киппа; 2, 3— поглотительные склянки; 4 — колба-приемник

Лабораторная установка для получения CO_2 (рис. 28) 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 ки-

слотой 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. 29. 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.

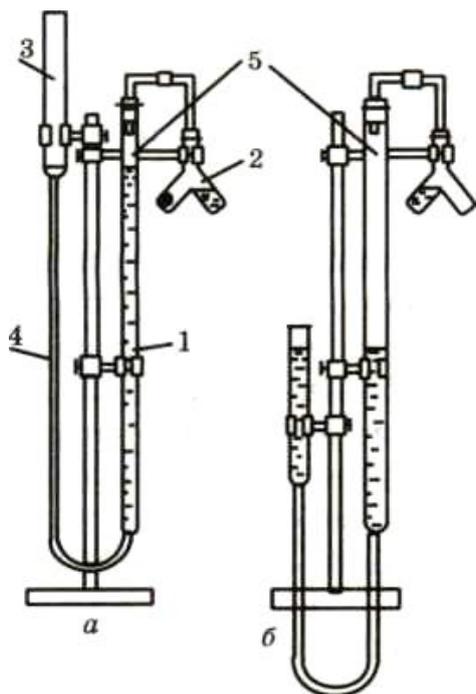


Рис. 29. Установка для определения молярной массы эквивалента: *а* — установка до начала эксперимента; *б* — установка в конце эксперимента; 1 — бюретка; 2 — двухколенная пробирка; 3 — уравнильный сосуд; 4 — соединительная резиновая трубка; 5 — начало шкалы бюретки

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 реакци-

онный 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. Уравнильный сосуд при этом надо опускать и во время опыта стараться удерживать 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, °C	
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 CO₂ (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.

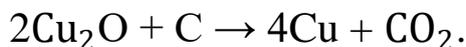
Результаты измерений и вычислений записать по следующей форме:

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, $^{\circ}\text{C}$	
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 Cu_2O ; 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 Cu_2O (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 CO_2 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?

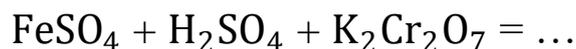
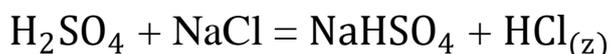
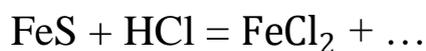
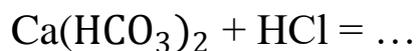
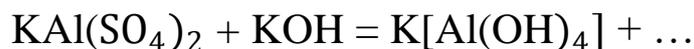
6. Образец газа объемом 1,12 л при 0°C и давлении 0,500 атм имеет массу 0,400 г. Этот газ содержит 25 мас. % водорода и 75 мас. % углерода. Чему равна молярная масса газа? Какова его эмпирическая и молекулярная формулы?

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 KOH.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4 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, твёрдых 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, теплоёмкость (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 кото-

ром 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 К? При заданной температуре вещество

может находиться в ином фазовом состоянии, чем при 298 К. 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?

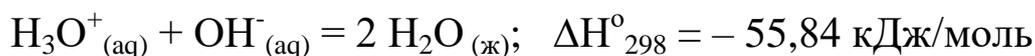
ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

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.

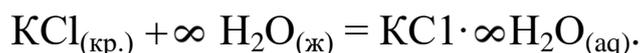
Интегральной энтальпией растворения называют изменение энтальпии процесса растворения некоторого (конечного) ко-

личества 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 №3 (рис. 27). 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, выделяю-

щейся или поглощающей 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:

$$\Delta H = Q/n_B. \quad (3)$$

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.

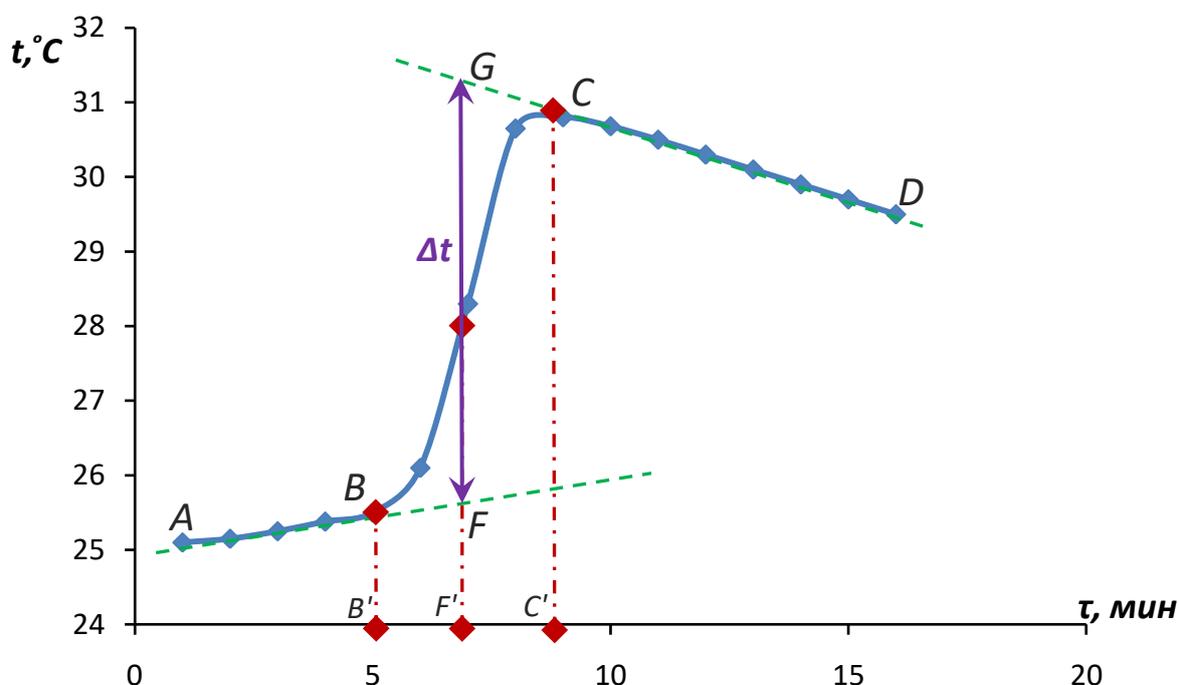


Рис. 30. Пример графика температурного хода при проведении калориметрического опыта

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

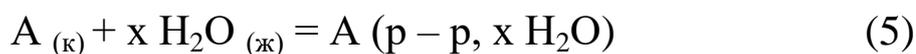
Для определения изменения температуры в ходе реакции Δt строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры в калориметре от времени. Масштаб: 1 см = 1 мин по абсциссе, 1 см = 0,1 °С по ординате (рис. 30). Температурный ход начального АВ и конечного СД периодов свидетельствует о наличии теплообмена 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 °С) соответствует изменению температуры системы, вызванному реакцией, с поправкой на теплообмен.

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

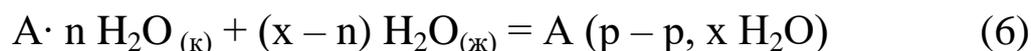
Энтальпию реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли можно определить из данных по интегральным энтальпиям растворения безводной соли и ее кристаллогидрата. Процесс образования кристаллогидрата А в общем виде может быть представлен уравнением



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 конечных 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 технохимических 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 технико-химических 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 во-

ронку 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. Вычислите 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 добав-

ленной 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.

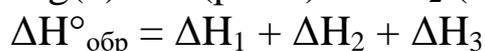
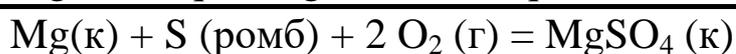
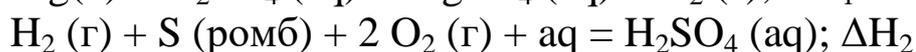
По протоколу постройте график температурного хода калориметрического опыта и определите значение Δt .

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.

Опыт 4. Определение энтальпии образования соли

Энтальпию образования соли MgSO_4 можно вычислить по закону Гесса из следующих трех уравнений:



Энтальпию растворения магния и его безводного сульфата в разбавленной серной кислоте следует определить опытным путем, а энтальпия образования 0,1 н. раствора серной кислоты по справочным данным равна -811,6 кДж/моль (-194,6 ккал/моль).

Приготовьте навеску магния 0,1 – 0,2 г с точностью до 0,02 г. Поместите в реакционный сосуд (внутренний стакан калориметра) 100 мл 0,1 н. раствора серной кислоты.

Определите начальную температуру калориметра (ход температуры) и в начале главного периода опыта опустите навеску магния во внутренний калориметрический стакан. При перемешивании ведите опыт, как указано ранее. По протоколу постройте график температурного хода калориметрического опыта и определите значение Δt . Вычислите ΔH_1 . Таким же способом определите ΔH_3 , растворяя навеску 1,5 – 2,0 г. безводного сульфата магния в 100 мл воды. Суммируя значения ΔH_1 , ΔH_2 и ΔH_3 , вычислите энтальпию образования $MgSO_4$ и, сравнив ее с табличным значением (-1278,8 кДж/моль), определите 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 чем 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.

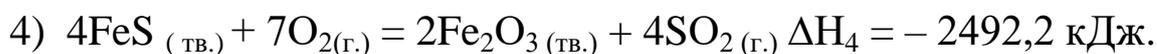
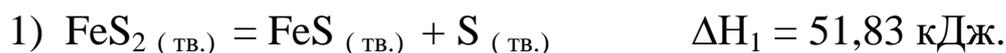
Определение энтальпии нейтрализации KH_2PO_4 в водном и водно-спиртовых растворах при 298 К.

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 H_2O к энтальпии смешения растворов HCl и NaOH до того, как прошла реакция.

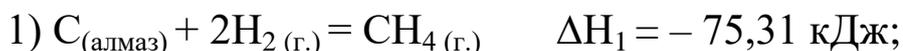
В другом опыте те же исследователи установили, что энтальпия нейтрализации HClO_4 в пределах ошибки эксперимента та же, что и для HCl . Однако энтальпия нейтрализации уксусной кислоты едким натром равна – 55,65 кДж/моль. Как объяснить тот факт, что энтальпии нейтрализации HCl и HClO_4 одинаковы, но отличаются 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 пересчете на нормальные условия).

3. Зная энтальпии следующих процессов:



$$2) C_{(\text{графит})} = C_{(\text{алмаз})} \quad \Delta H_2 = - 519,67 \text{ кДж};$$

$$3) 2H_{(\text{г.})} = H_{2(\text{г.})} \quad \Delta H_3 = - 432,22 \text{ кДж},$$

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. Рассчи-

тайте изменение энергии Гиббса реакции при стандартной температуре и более высокой температуре (600 К). Какие из этих реакций предпочтительно проходят при низких температурах, какие при более высоких?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5 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 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. Прделайте 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: $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V_{(p-ра,общий)}$	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 кусочек мела и такую же массу порошка мела – приблизительно 0,2 г. В две пробирки налейте по 2 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты и внесите в них одновременно навески мела: кусочек – в одну пробир-

ку, порошок – 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. 29). 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

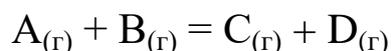
Покажите, что реакция имеет первый порядок.

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.

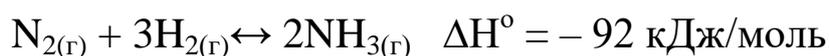
5. Химическое равновесие реакции



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 $N_2O_{5(r)}$ 2154,4; $NO_{2(r)}$ 928,2; $O_{2(r)}$ 493,6 и $N_2O_{4(r)}$ 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 6 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 молярную 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 оттянутым 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 объёма 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 объёма 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 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 теххимических 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 H₂SO₄) 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 H₂SO₄) 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.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Цель работы. Изучение свойств растворов электролитов.

ЗАДАЧИ

1. Ознакомление с электрохимическим методом изучения диссоциации электролитов, основанным на свойстве их водных растворов проводить электрический ток.
2. Изучение зависимости степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора.
3. Прогнозирование и объяснение направлений обменных реакций в растворах электролитов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Отклонения растворов от идеальности. Активность. Коэффициент активности. Электролитическая диссоциация. Изотонический коэффициент. Сильные и слабые электролиты. Диссоциация слабых электролитов. Константа и степень диссоциации. Факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации. Закон разбавления Освальда. Теория Дебая–Хюккеля для растворов электролитов. Основные положения протолитической теории Бренстеда–Лоури, применение её к реакциям в водных и неводных растворах.

Дайте определения следующих понятий: электролитическая диссоциация, электролит, сильный и слабый электролит, степень диссоциации, изотонический коэффициент, активность, коэффициент активности, константа диссоциации.

Сформулируйте основные положения: теории электролитической диссоциации Сванте Аррениуса; протолитической теории Бренстеда–Лоури; теории Дебая–Хюккеля для растворов электролитов. Обсудите границы применимости каждой теории.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

1. Вычисление изотонического коэффициента раствора сильного электролита по: а) осмотическому давлению раствора; б) давлению пара растворителя над раствором; в) повышению температуры кипения раствора.

2. Вычисление степени диссоциации электролита по а) величине изотонического коэффициента; б) осмотическому давлению его раствора; в) понижению давления пара растворителя над раствором; г) понижению температуры замерзания его раствора.

3. Вычисление степени электролитической диссоциации слабого электролита по а) числу растворенных частиц; б) величине его константы диссоциации.

4. Вычисление концентрации ионов в растворе электролита по его степени диссоциации.

5. Вычисления, связанные со смещением равновесия диссоциации слабого электролита.

6. Вычисление ионной силы раствора сильного электролита, активной концентрации раствора сильного электролита, среднего коэффициента активности сильного электролита по ионной силе раствора.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подберите из сборника задач систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.

2. Решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Как можно представить механизм процесса электролитической диссоциации?

2. Какие особенности структуры растворенных веществ обуславливают их поведение как электролитов?

3. Какие особенности структуры молекул растворителя определяют возможность диссоциации растворенных в нём веществ?

4. Рассмотрите характер изменения кислотно-основных свойств гидроксидов элементов в зависимости от их положения в Периодической системе.

5. Почему в случае сильных электролитов используют понятия «эффективная концентрация ионов», «кажущаяся степень диссоциации», «активность ионов»?

6. В какой форме закон действующих масс применим к сильным электролитам?

7. Проанализируйте, как влияют перечисленные факторы на степень электролитической диссоциации вещества: степень ионности химической связи в соединении; энергия химической связи в нём; энергия межмолекулярного взаимодействия растворенного вещества и растворителя; энергия гидратации образующихся ионов; энергия кристаллической решетки растворяемого вещества; количество растворителя; температура; молекулярная масса растворенного вещества.

8. Как изменится степень диссоциации в растворе слабого электролита при нагревании раствора; при длительном его упаривании?

9. Как влияет на степень диссоциации уксусной кислоты введение в раствор ионов водорода; ацетат ионов; разбавление раствора?

10. Почему при добавлении ацетата натрия в смесь цинка и соляной кислоты выделение водорода замедляется?

11. Каким образом можно понизить концентрацию гидроксид-ионов в водных растворах аммиака и гидроксида натрия? Объясните, почему не осаждается гидроксид магния при добавлении раствора аммиака к раствору хлорида магния, содержащему хлорид аммония.

12. Покажите на примере азотистой кислоты, что понятие кислот и оснований в теории Аррениуса есть частный случай теории Бренстеда–Лоури.

13. Какие частицы являются сопряженными основаниями для следующих кислот: HCl , NH_3 , H_3PO_4 , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\text{B}(\text{OH})_3$; сопряженными кислотами для следующих оснований: I^- , H_2O , NH_3 , HPO_4^{2-} , $\text{Be}(\text{OH})_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$?

Опыт 1. Экспериментальные наблюдения электролитической диссоциации

Электропроводность водных растворов кислот, солей и оснований. Сильные и слабые электролиты

Прибор для определения электропроводности раствора (рис. 31) со свободными покрытыми изоляцией проводами 1 и 2 включите в сеть **постоянного тока**. Взяв в руки изолированные провода, соедините между собой их зачищенные концы. Если лампочка загорелась, реостат исправен.

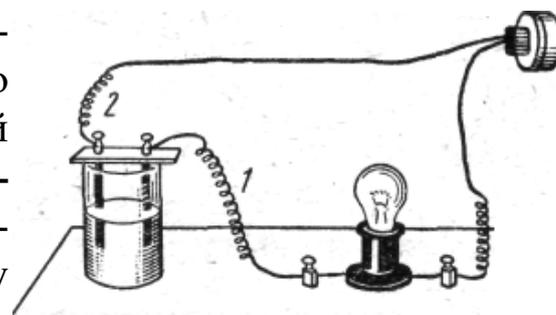


Рис. 31. Прибор для определения электропроводности раствора

Выньте вилку из штепселя. стакан емкостью 50 мл наполните на $\frac{1}{2}$ его объема дистиллированной водой и накройте крышкой с укрепленными в ней графитовыми электродами, которые должны быть частично погружены в воду, но не касаться дна стакана. Поставьте стакан на подставку прибора, присоедините зачищенные концы проводов к электродам, как указано на рис. 31, и снова включите прибор в сеть. Загорается ли лампочка? Проводит ли электрический ток дистиллированная вода?

Приподняв крышку с электродами, внесите в стакан с водой 4–5 микрошпателей мелко растертого сахара, размешайте стеклянной палочкой и опустите электроды в раствор. Загорелась ли лампочка? Является ли сахар электролитом?

Снова приподнимите крышку, внесите в тот же стакан 4–5 микрошпателей поваренной соли, размешайте и опустите электроды в раствор. Проводит ли раствор поваренной соли электрический ток? Отключите прибор от электрической сети.

Выньте электроды, опустите их в стакан с дистиллированной водой, промойте и вытрите фильтровальной бумагой. В сухой чистый стакан насыпьте сухой поваренной соли, накройте крышкой с электродами так, чтобы электроды соприкасались с солью. Загорается ли лампочка? Объясните, почему водный рас-

твор поваренной соли является проводником электрического тока, хотя дистиллированная вода и сухая соль в отдельности ток не проводят. К электролитам или к неэлектролитам относится поваренная соль? Напишите уравнение ее диссоциации.

Испытайте аналогичным образом электропроводность 0,1 н. растворов серной кислоты, гидроксида натрия NaOH, этилового спирта C₂H₅OH, сульфата меди (медного купороса), глюкозы, гидроксида аммония NH₄OH, уксусной кислоты CH₃COOH, наливая каждый из перечисленных растворов в отдельный стакан емкостью 50 мл на ½ его объема. Промывайте электроды после каждого испытания дистиллированной водой. Какие из испытанных вами веществ являются электролитами? Напишите уравнения диссоциации каждого из них. По интенсивности загорания электрической лампочки отметьте сильные и слабые электролиты. К сильным или слабым электролитам относятся гидроксид аммония и уксусная кислота? Слейте их в один стакан и снова опустите электроды. Изменилась ли яркость свечения лампочки? К сильным или слабым электролитам относится полученная при сливании растворов соль ацетат аммония NH₄CH₃COO?

Сделайте общий вывод: сильными или слабыми электролитами являются кислоты? основания? соли? Чем измеряется сила электролита? Укажите условные значения степени и константы диссоциации для сильных, слабых и средней силы электролитов.

Наблюдение движения ионов в растворах электролитов

В прибор, показанный на рис. 32, налейте на высоту 2–3 см раствор перманганата калия KMnO₄, затем осторожно, по стенке, чтобы растворы не перемешались, долейте раствор нитрата калия. Включите прибор в сеть постоянного тока и наблюдайте в одном колене прибора проникновение розового раствора в бесцветный слой раствора нитрата калия. Напишите уравнение диссоциации перманганата калия.

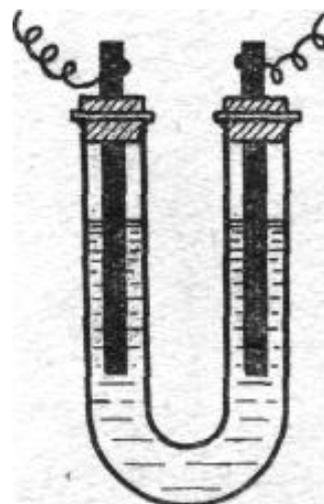


Рис. 32. Прибор для определения движения ионов

? Какой ион окрашивает раствор перманганата калия в фиолетово-красный цвет? Каков заряд этого иона и к какому электроду он движется: к катоду или к аноду?

Аналогичный опыт можно проделать с растворами медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, поверх которого налить раствор сульфата калия K_2SO_4 .

? Какой ион будет подниматься вверх? К катоду или к аноду он движется?

Сравнение химической активности соляной и уксусной кислот

Налейте в одну пробирку на $\frac{1}{3}$ ее объема 2 М раствор уксусной кислоты, в другую — столько же 2 М раствора соляной кислоты. В обе пробирки бросьте по кусочку цинка (по возможности одинакового размера).

? Какой газ выделяется в пробирках? В какой пробирке процесс идет более энергично? Напишите уравнения протекающих реакций. От концентрации каких ионов в растворе зависит скорость выделения водорода?

Учитывая, что для опыта взяты растворы соляной и уксусной кислот одинаковой общей концентрации (2 М), решите, в растворе какой из них концентрация ионов водорода выше, т. е. какая кислота сильнее. Сравните ваши выводы с табличными данными, характеризующими количественно степень диссоциации соляной и уксусной кислот.

Опыт 2. Определение изотонического коэффициента и кажущейся степени диссоциации хлорида натрия криоскопическим методом (выполняется группой студентов)

Приготовьте в кристаллизаторе 1 (рис. 33) охлаждающую смесь из воды, мелких кусочков льда и поваренной соли. В стакан 2 на 200–250 мл налейте 100 мл дистиллированной воды, поместите стакан в охлаждающую смесь и накройте крышкой с отверстием для термометра 3 и мешалки 4.

Термометр с делениями на $0,1^{\circ}\text{C}$ прикрепите к кольцу штатива и опустите в стакан так, чтобы шарик с ртутью был погружен в воду.

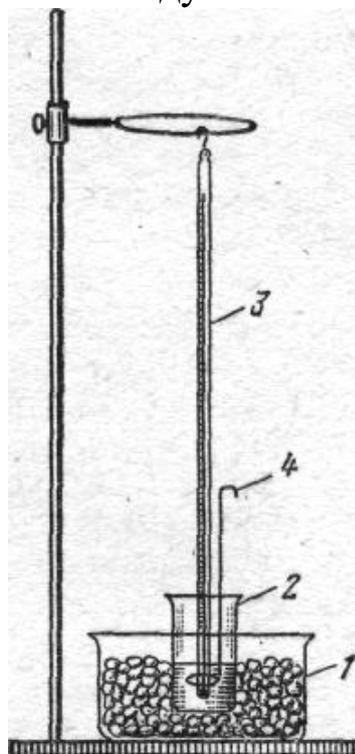


Рис. 33. Упрощенный криоскоп: 1- кристаллизатор; 2-стакан; 3- термометр; 4-мешалка

Перемещая мешалку вверх и вниз, наблюдайте за понижением температуры воды в стакане. Отметьте температуру появления первых кристаллов льда (t_1), являющуюся температурой замерзания воды в условиях данного опыта.

Выньте стакан с водой из кристаллизатора, всыпьте в него 10 г предварительно высушенного хлорида натрия и перемешайте раствор до полного растворения соли. После этого поместите стакан с раствором в охлаждающую смесь, опустите в него термометр и, перемешивая раствор мешалкой, снова следите за понижением температуры. Отметьте температуру, при которой появятся первые кристаллы льда, т. е. температуру замерзания раствора t_2 .

По закону Рауля вычислите $\Delta t_{\text{теор}}$ (понижение температуры замерзания раствора по сравнению с водой) неэлектролита с молярной концентрацией c_m , равной концентрации исследованного раствора хлорида натрия. Криоскопическая константа воды $K_{\text{кр}}$ равна $1,86^{\circ}\text{C}$.

Запись экспериментальных данных

Масса хлорида натрия	m_1
Масса воды (растворителя)	m_2
Молярная концентрация раствора	c_m
Температура замерзания воды, $^{\circ}\text{C}$	t_1
Температура замерзания раствора, $^{\circ}\text{C}$	t_2
Наблюдаемое понижение температуры замерзания	$\Delta t = t_2 - t_1$

Определите изотонический коэффициент Вант–Гоффа, а также кажущуюся степень диссоциации α хлорида натрия.

❓ Почему коэффициент Вант–Гоффа для NaCl не равен двум? Что такое кажущаяся степень диссоциации?

Опыт 3. Смещение равновесия диссоциации слабого электролита

Влияние разбавления раствора на степень электролитической диссоциации

В стакан на 50 мл налейте 25 мл концентрированной уксусной кислоты и накройте стакан крышкой с укрепленными в ней графитовыми электродами. Подключите электроды в электрическую сеть постоянного тока последовательно с ламповым реостатом (рис. 31). Хорошо ли проводит ток концентрированная уксусная кислота?

Отлейте 5 мл кислоты из стакана в мензурку, добавьте дистиллированной воды до 25 мл и вылейте полученный раствор во второй стакан емкостью 50 мл. Измерьте проводимость электрического тока через разбавленный в пять раз раствор уксусной кислоты. Разбавьте полученный раствор еще в 5 раз и повторите разбавление раствора уксусной кислоты и определение проводимости получаемых растворов еще 2—3 раза. Наблюдайте усиление свечения лампочки.

❓ В какую сторону сместилось равновесие диссоциации уксусной кислоты? Как зависит степень диссоциации от разбавления раствора?† Объясните наблюдаемое явление, написав выражение константы диссоциации уксусной кислоты.

† Для каждого электролита существует свой предел разбавления, в рамках которого концентрация ионов в единице объема увеличивается вследствие увеличения степени диссоциации при разбавлении. Выше этого предела концентрация ионов может уменьшаться за счет сильного увеличения объема раствора.

***Влияние добавления соли слабой кислоты на степень
диссоциации этой кислоты***

В две пробирки внесите по 5–7 капель 0,1 М раствора уксусной кислоты. В каждую пробирку добавьте по одной капле метилового оранжевого. Как окрасился индикатор под влиянием ионов H^+ ? Одну пробирку с уксусной кислотой оставьте в качестве контрольной, в другую прибавьте 2–3 микрошпателя сухой соли ацетата натрия $NaCH_3COO$. Перемешайте раствор стеклянной палочкой и сравните цвет полученного раствора с цветом раствора в контрольной пробирке.

Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации. Объясните, как смещается равновесие диссоциации уксусной кислоты при добавлении к ней ацетат-ионов CH_3COO^- из соли.

❓ Как меняются при этом степень диссоциации уксусной кислоты и концентрация ионов H^+ ? Увеличится или уменьшится степень диссоциации уксусной кислоты от добавления к ней сильной кислоты?

***Влияние добавления соли слабого основания на степень
диссоциации этого основания***

Внесите в две пробирки по 5–7 капель 0,1 М раствора аммиака. В каждую пробирку прибавьте по одной капле фенолфталеина. Как окрашивается фенолфталеин под влиянием гидроксид-ионов OH^- , имеющих в растворе?

Одну пробирку с раствором аммиака оставьте в качестве контрольной, в другую добавьте щепотку хлорида аммония. Перемешайте раствор стеклянной палочкой и сравните цвет полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. На увеличение или уменьшение концентрации ионов OH^- указывает изменение окраски раствора? Напишите уравнение диссоциации гидроксида аммония NH_4OH . Объясните смещение равновесия диссоциации при добавлении к раствору хлорида аммо-

ния. Увеличилась или уменьшилась при этом степень диссоциации гидроксида аммония?

Опыт 4. Направление обменных ионных процессов в растворах электролитов

Образование малорастворимых веществ

С помощью таблицы растворимости решите, какие реактивы можно использовать для осаждения ионов Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} . Проведите эти реакции. Укажите цвет осадков. Напишите уравнения в ионном виде.

В две пробирки налейте раствор сульфата меди CuSO_4 . В одну пробирку добавьте раствор гидроксида натрия NaOH , в другую – раствор гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Чем объяснить, что объем осадка во второй пробирке больше?

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения протекающих реакций, направленных в сторону образования малорастворимых веществ.

Образование слабых кислот и оснований

В две пробирки внесите по 5–7 капель: в первую – раствора ацетата натрия NaCH_3COO , во вторую – хлорида аммония. Добавьте в первую пробирку несколько капель серной кислоты (1:1), перемешайте раствор стеклянной палочкой и слегка подогрейте.

Определите по запаху, что реакция протекала в сторону образования слабой уксусной кислоты. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций[‡]. Во вторую пробирку добавьте 4 М раствора щелочи и подогрейте раствор. Определите по запаху выделение аммиака. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции, протекающей в сторону образования слабого основания NH_4OH , и уравнение его распада на аммиак и воду.

[‡] Слабые электролиты в ионных уравнениях как в правой, так и в левой части равенства записываются в виде недиссоциированных молекул.

Реакции нейтрализации

Возьмите в две пробирки по 5–7 капель 2 М раствора щелочи и добавьте по одной капле фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин окрасился в красный цвет? В одну пробирку добавляйте по каплям 2 М раствор соляной или серной кислоты, во вторую – 2 М раствор уксусной кислоты до обесцвечивания раствора. Чем объясняется исчезновение гидроксид-ионов при добавлении кислоты? В каком случае обесцвечивание раствора наступило быстрее?

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций нейтрализации щелочи соляной и уксусной кислотами. Почему равновесие ионного процесса смещается в сторону образования воды при наличии в левой части равенства малодиссоциированных молекул уксусной кислоты?

Образование летучих продуктов реакции

Поместите в две пробирки по 5–7 капель раствора соды Na_2CO_3 . Проверьте наличие в растворе иона CO_3^{2-} , для чего в одну пробирку добавьте несколько капель хлорида кальция. Какое вещество выпало в осадок? Напишите ионное уравнение реакции.

Добавьте во вторую пробирку несколько капель серной кислоты (1:1) и наблюдайте выделение газа. Подогрейте слегка пробирку, дождитесь конца выделения газа и добавьте несколько капель раствора хлорида кальция. Почему не выпадает осадок CaCO_3 ? Напишите ионное уравнение реакции взаимодействия соды с серной кислотой.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЗАДАЧИ

1. Изучение влияния органического компонента на электропроводность растворов электролитов.
2. Сравнение реакций слабых и сильных кислот с магнием.
3. Определение изотонических коэффициентов сильных электролитов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Проводят ли электрический ток следующие системы: а) сжиженный хлороводород; б) водопроводная вода; в) дождевая вода; г) расплавленный гидроксид натрия? Предложите наибольшее число возможных способов оценки способности электролитов к диссоциации. Представьте ответ в виде письменного объяснения.

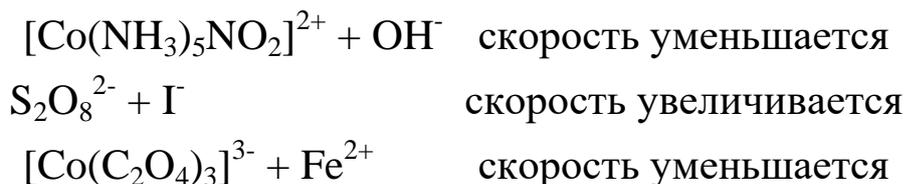
2. Увеличится или уменьшится концентрация ионов водорода в растворах кислот при введении в них одноименных анионов: а) HNO_3 ; б) CH_3COOH ; в) HCN ; г) H_2SO_4 ? Подготовьте устный аргументированный ответ.

3. Приведите по крайней мере пять характеристик воды, которые объясняют её широкое использование в качестве растворителя электролитов. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих безводных солей (цифра в скобках указывает число молекул воды в первой зоне гидратации катионов): сульфат неодима (Ш) (8), перхлорат свинца (II) (4), нитрат уранила (6), тиосульфат аммония (0), нитрат диртути (2), сульфат хрома (III)-калия (6).

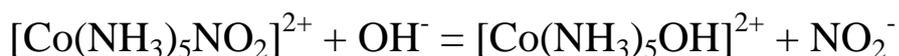
4. Составьте уравнения протолитических реакций между основанием – жидким аммиаком и безводными кислотами HCl , CH_3OH , HCOOH , HSO_4^- , HClO_4 . Как вы считаете, будут ли эти реакции практически необратимыми? При подготовке ответа используйте справочную и учебную литературу.

5. Раствор, полученный растворением в 150 г воды 2,90 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кипит при $100,09^\circ\text{C}$. Вычислите степень диссоциации нитрата цинка в этом растворе и определите температуру замерзания и осмотическое давление при 20°C этого раствора.

6. Используя примеры влияния повышения ионной силы раствора на скорость реакций, попытайтесь вывести правило, позволяющее предсказать влияние ионной силы раствора на скорость реакции между ионами:



7. Скорость реакции



зависит от ионной силы раствора следующим образом:

I	2,34	5,61	8,10	11,22	11,73	16,90
k 10 ⁴	5,81	5,16	4,79	4,43	4,38	3,97

Определите константу скорости этой реакции при ионной силе, равной нулю. Вычислите константу скорости этой реакции в 0,1, 1 и 10 М растворах перхлората натрия и в таких же растворах сульфата натрия. Можно ли считать вещества, изменяющие ионную силу раствора, катализаторами или ингибиторами?

8. Константы диссоциации некоторых кислот элементов третьего периода Периодической системы следующие:

Кислота	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
K ₁	2,2 · 10 ⁻¹⁰	7,5 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ³	беск.
K ₂	1,6 · 10 ⁻¹²	6,3 · 10 ⁻⁸	1,2 · 10 ⁻²	беск.

Какая прослеживается зависимость силы кислоты от места элемента в периоде периодической системы, заряда центрального иона и его радиуса? Предскажите константы диссоциации алюминиевой кислоты.

9. Константа диссоциации уксусной кислоты при 10, 25 и 40 °С равна соответственно 1,729 · 10⁻⁵, 1,754 · 10⁻⁵ и 1,703 · 10⁻⁵. Вычислите термодинамические характеристики процесса диссоциации кислоты в интервалах температур 10–25° С и 25–40° С. Объясните полученные результаты.

10. Для процесса диссоциации фосфорной кислоты в водном растворе



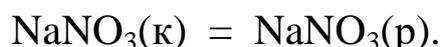
$\Delta H^\circ_{298} = -8,1$ кДж/моль и $\Delta S^\circ_{298} = -68,2$ Дж/(К·моль). Изменения энтальпии и энтропии – отрицательны, хотя, казалось бы, при диссоциации для разрыва связей требуется энергия, а увеличение числа частиц должно привести к уменьшению степени порядка.

Объясните этот удивительный факт.

11. При растворении 5,00 г нитрата натрия в 100 мл воды температура раствора повысилась от 18,03 до 20,99° С. Предполагая, что теплоёмкость раствора равна теплоёмкости воды, т.е. 4,184 Дж/(К· г), определите энтальпию растворения соли (кДж/моль). Затем:

– сравните полученное экспериментальное значение с вычисленным по табличным термодинамическим данным для Na^+ (р), NO_3^- (р), NaNO_3 (к) и NaNO_3 (р);

– проведите расчет, пользуясь следующими уравнениями:



Сравните результаты и сформулируйте выводы;

– объясните, почему процесс растворения проходит самопроизвольно.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Цель работы. Ознакомление с общими свойствами малорастворимых электролитов и методикой расчетов, связанных с производением растворимости.

ЗАДАЧИ

1. Получение осадков малорастворимых электролитов.
2. Изучение условий растворения осадков малорастворимых электролитов.
3. Знакомство с методами количественного определения и использования ПР малорастворимых электролитов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Равновесие между раствором электролита и осадком. Произведение растворимости (активности). Условие выпадения осадка. Солевой эффект.

Сформулируйте определения следующих понятий: раствор разбавленный, концентрированный, пересыщенный, насы-

щенный, ненасыщенный; концентрация, активность ионов; раствор с нулевой ионной силой или с определенным значением ионной силы; равновесие гомогенное, гетерогенное; произведение концентраций, произведение активностей; солевой эффект.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

1. Вычисление концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.
2. Вычисление концентрации ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе в присутствии одноименных ионов.
3. Вычисление произведения растворимости малорастворимого электролита.
4. Определение условий выпадения осадка.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подберите из сборника задач или составьте самостоятельно систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.
2. Решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Приведите определение понятия «произведение растворимости». Напишите выражения для произведения растворимости (ПР) AgCl , Ag_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Можно ли с помощью ПР характеризовать растворимость NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$? Ответ обоснуйте.
2. Как изменится растворимость осадка при добавлении одноименного иона; увеличении ионной силы раствора за счет введения хорошо растворимых сильных электролитов?
3. Какие из перечисленных факторов влияют на численное значение ПР: температура раствора; концентрация ионов вещества в растворе; величина поверхности осадка; энтальпия образования малорастворимого вещества и энтальпия образования его ионов в растворе; энергия гидратации ионов в растворе; энергия

кристаллической решетки малорастворимого вещества?

4. Пользуясь значениями ПР, объясните, почему BaSO_4 осаждается из раствора хлорида бария при добавлении разбавленной серной кислоты, тогда как для осаждения CaSO_4 требуется добавление концентрированной H_2SO_4 .

5. Будет ли выпадать осадок, если произведение концентраций ионов вещества в растворе больше произведения растворимости данного вещества; меньше этой величины; равно ей?

6. Как влияет величина рН на образование малорастворимых осадков BaSO_4 , BaCO_3 , PbCl_2 , PbCO_3 , PbI_2 ?

7. Рассмотрите условия растворения малорастворимых осадков. Как перевести в растворимое состояние CaCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, AgCl , BaSO_4 ?

8. Следующие соли: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CaF_2 , RaSO_4 имеют значения ПР одного порядка (10^{-11}). Будут ли их растворимости (моль/л) иметь значения одного и того же порядка?

Опыт 1. Условия выпадения осадка

Внесите в две пробирки по 2—3 капли раствора сульфата марганца (II). В одну из них добавьте такой же объем сероводородной воды, в другую — раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. В каком случае выпал осадок? Напишите ионное уравнение реакции. В чем заключается условие выпадения осадка по правилу произведения растворимости?

Пользуясь этим правилом, объясните выпадение осадка сульфида марганца в одной из пробирок. Почему в другом случае осадок не выпал? Зная ПР_{MnS} и считая концентрацию Mn^{2+} равной 0,25 моль/л, найдите концентрацию S^{2-} , необходимую для осаждения сульфида марганца.

Опыт 2. Полнота осаждения иона

В коническую пробирку внесите 4 капли раствора нитрата свинца 0,25 М и добавьте к нему 6 капель раствора хлорида натрия 0,5 М. Отфильтруйте осадок. Отберите пипеткой жидкую фазу и перенесите её в две пробирки по 2—3 капли в каждую. В одну из пробирок добавьте 2—3 капли раствора хлорида натрия

0,5 М, а в другую – иодида калия 0,5 М. Опишите свои наблюдения. На основании опыта сделайте вывод о сравнительной величине произведений растворимости хлорида и иодида свинца. Приведите табличные данные и проверьте по ним свое заключение.

Опыт 3. Зависимость последовательности выпадения осадков малорастворимых веществ от величины их произведения растворимости

В одной пробирке получите осадок сульфата свинца $PbSO_4$: взяв 2–3 капли раствора сульфата натрия, добавьте к ним столько же раствора нитрата свинца (II). В другой пробирке получите осадок хромата свинца $PbCrO_4$ из хромата калия и нитрата свинца. Заметьте цвет выпавших осадков. В третью пробирку внесите по 3 капли тех же растворов сульфата натрия и хромата калия, перемешайте раствор и добавьте 2 капли нитрата свинца. Определите по цвету, какое вещество выпало в осадок в первую очередь: $PbSO_4$ или $PbCrO_4$. Найдите величину произведения растворимости каждой из этих солей и объясните последовательность выпадения исследуемых вами солей свинца.

Опыт 4. Растворение осадков малорастворимых электролитов при химических взаимодействиях

В двух пробирках получите гидроксид магния, внося в каждую по две капли растворов соли магния и едкого натра. Добавьте в первую пробирку 2 М раствор соляной кислоты, по каплям, перемешивая содержимое пробирки встряхиванием, отсчитывая число капель, необходимых для полного растворения осадка. Во вторую пробирку добавьте 2 М раствор хлорида аммония, также встряхивая пробирку и отсчитывая капли, до полного растворения осадка. Результаты отсчетов запишите в журнал.

? В чем заключается условие растворения осадков по правилу произведения растворимости? Пользуясь этим правилом, объясните растворение гидроксида магния в соляной кислоте и хлориде аммония. В каком случае растворение происходит легче? Почему?

Опыт 5. Влияние величины произведения растворимости электролита на его способность к химическому взаимодействию

В одну пробирку внесите две капли раствора сульфата железа (II), в другую — две капли раствора сульфата меди. В каждую пробирку добавьте по две капли раствора сульфида аммония. Наблюдайте выпадение осадков.

Напишите уравнения реакций получения сульфидов железа и меди. К осадкам сульфидов добавьте по 5–7 капель 2 М раствора соляной кислоты. Какой из сульфидов растворяется? Объясните, применив правило произведения растворимости, почему один из полученных сульфидов переходит в раствор при взаимодействии с соляной кислотой; напишите ионное уравнение реакции. Почему второй сульфид с соляной кислотой не взаимодействует?

Опыт 6. Получение одних малорастворимых соединений из других

Внесите в пробирку две капли раствора нитрата свинца и три капли раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Осадок какого вещества образовался? Напишите ионное уравнение реакции.

Дайте осадку отстояться или отцентрифугируйте его. Отберите пипеткой жидкую фазу. К осадку добавьте 3–4 капли сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и перемешайте стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось?

Выпишите из справочника величины произведений растворимости полученных малорастворимых солей и объясните переход одного осадка в другой.

Опыт 7. Образование одним и тем же ионом нескольких малорастворимых соединений

Налейте в три пробирки по 2–3 капли раствора ацетата или нитрата свинца, после чего добавьте в одну из них 3–4 капли раствора иодида калия, в другую — столько же хромата калия, а в третью — сероводородной воды. Отметьте цвет образовавшихся малорастворимых соединений.

Напишите молекулярно-ионные уравнения реакций. Исходя из значения ПР малорастворимых соединений, вычислите в каж-

дом отдельном случае концентрацию ионов свинца (II), соответствующую состоянию равновесия с твердой фазой. Полученные данные внесите в приведенную далее таблицу.

Малорастворимое соединение	ПР	$[Pb^{2+}]$, моль/л
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	
$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	

? В каком случае в растворе остается наименьшая концентрация ионов Pb^{2+} ? Как доказать, что в системах $PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2I^-$ и $PbCrO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$ концентрация ионов свинца (II) более чем достаточна для образования PbS и, следовательно, для практически полного сдвига вправо приведенных равновесий? *Проведите соответствующие опыты.*

Опыт 8. Смещение равновесия в направлении образования менее растворимых соединений

Налейте в пробирку 2–3 капли раствора хромата калия и добавьте 1–2 капли раствора нитрата серебра. Отметьте цвет образовавшегося малорастворимого хромата серебра, после чего добавьте к содержимому пробирки 2–3 капли раствора хлорида натрия. **Как изменился цвет осадка и раствора после добавления хлорида натрия?** Дополнительно добавьте к содержимому пробирки 3–4 капли сероводородной воды и вновь отметьте изменение цвета осадка. Составьте молекулярно-ионные уравнения реакций.

Исходя из значения произведений растворимости хромата серебра, хлорида серебра и сульфида серебра, вычислите в каждом отдельном случае концентрацию ионов серебра, соответствующую состоянию равновесия между осадком и его насыщенным раствором. Обоснуйте последовательные переходы малорастворимого соединения в менее растворимое. Результаты расчетов оформите в виде следующей таблицы:

Малорастворимое соединение	ПР	[Ag ⁺], моль/л
Ag ₂ CrO ₄	1,0·10 ⁻¹²	
AgCl	1,8·10 ⁻¹⁰	
Ag ₂ S	6,3·10 ⁻⁵⁰	

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА

(Рекомендуемая форма организации: деловая игра – имитация научного исследования в команде.)

На примерах соединений Cu²⁺ исследуйте количественно явления осаждения и растворения малорастворимых солей и гидроксидов.

Этапы организации исследования:

- выбор «научного» руководителя;
- распределение «ролей» между участниками микрогрупп;
- работа с источниками информации, разработка теоретической базы исследования;
- планирование и проведение эксперимента;
- коллективное обсуждение результатов, их научное обоснование, формулирование выводов;
- оформление отчета о проведенном исследовании;
- конференция: выступления представителей микрогрупп, презентация и защита отчета.

Рекомендации к проведению исследования:

1. К 0,5 М раствору сульфата меди объёмом примерно 1 мл добавьте по каплям 5 М раствор аммиака, непрерывно встряхивая при этом содержимое пробирки. После прибавления каждой порции раствора запишите результаты последовательно наблюдаемых явлений.

2. Проведите аналогичный эксперимент, используя для осаждения 1 М раствор гидроксида натрия.

3. Смешайте 1 мл 0,5 М раствора CuSO₄ и 1 мл 1 М раствора NaOH, слейте осторожно жидкость, которая находится над осадком, и промойте осадок водой. Промытый осадок обработайте 3 мл 2 М раствора NH₄NO₃, добавьте к нему по каплям 1 М рас-

твор NaOH, а затем по каплям 2 М раствор H_2SO_4 . Опишите результаты своих наблюдений.

4. На 0,5 М раствор $CuSO_4$ объёмом примерно 1 мл подействуйте 1 мл 0,5 М раствора Na_2S , осторожно слейте с осадка жидкость, промойте осадок водой и проверьте, растворяется ли он в растворе аммиака.

5. Повторите эксперимент, описанный в пункте 4, осаждая осадок 0,5 М раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. Дополнительно исследуйте, растворяется ли осажденный этим реактивом осадок в 2 М растворе H_2SO_4 :

– напишите уравнения всех состояний равновесия, наблюдаемых в исследуемых системах и выражения констант этих равновесий;

– качественно опишите механизм явлений, наблюдаемых в опытах 1–3;

– выпишите из справочных таблиц значения констант наблюдаемых равновесий;

– чтобы произвести полуколичественные рассуждения, постройте следующие графики:

1) на оси у отложите величины $\lg[Cu^{2+}]$, а на оси х – величины $\lg[NH_3]$ для раствора, в котором концентрация комплекса равняется 1,0 моль/л и 0,1 моль/л;

2) на оси у отложите величины $\lg[Cu^{2+}]$, а на оси х – величины рН раствора, насыщенного относительно $Cu(OH)_2$;

3) на оси у отложите величины $\lg[NH_3]$, а на оси х – величины рН раствора, в котором концентрация иона NH_4^+ равняется 1,0 моль/л и 0,1 моль/л.

Проанализировав полученные графики, ответьте на вопросы:

1. Мы постепенно подщелачиваем раствор $CuSO_4$. При каких значениях рН начнется осаждение $Cu(OH)_2$ из 0,1 М и 1,0 М растворов сульфата меди?

2. Какова будет концентрация NH_3 в 1,0 М растворе NH_4NO_3 , если рН этого раствора определяется буферной смесью и равно 7?

3. В третьем опыте вы действовали на влажный осадок гидроксида меди 2 М раствором нитрата аммония. Предположите, что ориентировочная концентрация иона NH_4^+ равнялась 1 моль/л. Учтите, что сильная синяя окраска во время подщелачивания образца, которая была сигналом растворения $\text{Cu}(\text{OH})_2$, появлялась тогда, когда концентрация комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ становилась равной 1 моль/л.

На основании графиков оцените, при какой величине рН наступило растворение осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Докажите правильность своей оценки.

4. Выясните, по возможности количественно, почему CuS не растворяется в водном растворе аммиака.

5. Если вы хорошо поняли процессы осаждения и растворения осадков, объясните следующий мнимый парадокс:

Произведения растворимости при 20°C равняются $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$, $\text{PP}(\text{MnS}) = 1,4 \cdot 10^{-15}$.

MnS растворим меньше, чем AgCl , однако MnS легко растворяется в азотной кислоте, а AgCl в ней совсем нерастворим. Объясните причины этого явления.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Укажите, осадок какого вещества появится вначале при добавлении (по каплям) раствора первого вещества к раствору смеси второго и третьего вещества каждого набора:

а) K_2S , $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$; б) NaOH , $[\text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_2]$.

2. Смешали равные объёмы 0,1 М растворов следующих веществ:

а) AlCl_3 и Na_3PO_4 ; б) CdCl_2 и Na_2S ;
в) NaCl и AgNO_3 ; г) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CrO_4 .

Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат перевели выпариванием в сухой остаток. Укажите химический состав осадка и сухого остатка.

3. Опишите операции, которые необходимо провести для расчета ПР по известной растворимости. Вычислите ПР ортофосфата серебра, если его растворимость равна $6,4 \cdot 10^{-4}$ г на 100 г раствора.

4. Вычислите (не учитывая гидролиза) растворимость в молях на литр и в граммах на литр и молярные концентрации ионов в насыщенном растворе $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

5. Во сколько раз уменьшится растворимость SrSO_4 после добавления к 1 л насыщенного раствора 0,01 моля K_2SO_4 . Расчет провести без учета ионной силы раствора и с учетом ионной силы. Коэффициенты активности ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} в 0,01 М растворе K_2SO_4 ($I = 0,03$) составляют 0,55. Объясните результаты расчетов.

6. Как изменится растворимость сульфата бария после добавления к 1 л его насыщенного раствора 0,2 моль KNO_3 ? Коэффициенты активности ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} составляют 0,41.

7. В аналитических процедурах для полноты осаждения осадка всегда добавляют избыток осадителя. Найдите массы осадков хлорида свинца, полученные при 25 °С осаждением из 50 мл 0,10 М раствора нитрата свинца в результате добавления к нему: а) 50 мл 0,20 М раствора соляной кислоты; б) 50 мл её 2,00 М раствора.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9 ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы. Определение водородного показателя среды. Изучение свойств водных растворов солей, связанных с реакцией гидролиза.

ЗАДАЧИ

1. Освоение определения водородного показателя среды методами визуального колориметрирования и рН-метрии.

2. Овладение способами расчета рН растворов сильных и слабых кислот, оснований, гидролизующихся солей и буферных систем.

3. Изучение влияния природы солей, температуры, концентрации на степень их гидролиза.

4. Прогнозирование и объяснение протолитических равновесий при гидролизе солей.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Диссоциация воды. Водородный показатель. Расчет pH растворов кислот и оснований. Гидролиз солей, расчет pH растворов гидролизующихся солей, условия протекания «необратимого гидролиза». Буферные растворы, расчет pH , буферная ёмкость. Применение протолитической теории Бренстеда–Лоури к реакциям гидролиза, протекающим в водных растворах; сопряженные пары кислот и оснований.

Дайте определения следующих понятий: самоионизация воды, константа диссоциации воды, ионное произведение воды, водородный показатель pH , гидроксидный показатель pOH , кислота и основание, реакция нейтрализации, реакция гидролиза, степень гидролиза, константа гидролиза, буферные свойства, буферные растворы, буферная ёмкость.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ

1. Вычисление водородного показателя раствора сильного и слабого электролита.
2. Вычисление концентрации ионов OH^- по величине водородного показателя раствора.
3. Вычисление pH сильного электролита с учетом его коэффициента активности.
4. Вычисление константы гидролиза соли; степени гидролиза соли.
5. Вычисление pH буферного раствора.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подберите из сборника задач или составьте самостоятельно систему задач, включающую каждый из указанных типов расчетов.
2. Решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называется ионным произведением воды? Какая связь существует между константой диссоциации и ионным произве-

дением воды? В каком соотношении находятся концентрации водородных и гидроксид ионов в чистой воде?

2. Проанализируйте, как влияют на процесс диссоциации воды



следующие факторы: повышение температуры; введение в воду ионов водорода, ионов гидроксида; увеличение количества воды.

3. Докажите, исходя из ионного произведения воды, справедливость соотношения $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

4. Студент рассчитал значение $\text{pH} = 4,3 \cdot 10^{-9}$ М водного раствора гидроксида бария при 25°C и получил неожиданный ответ 5,93. Однако раствор гидроксида не может быть кислым! Проанализируйте расчет и укажите ошибку.

5. Определили, что при 25°C циановодородная кислота имеет $\text{pH} < 7$. Если в эту кислоту добавлять небольшими порциями цианид калия, то среда становится сначала менее кислотной, затем нейтральной и при избытке соли щелочной. Приведите все возможные доводы для объяснения полученных результатов опыта.

6. Приведите примеры гидролиза солей по катиону и аниону; как по катиону, так и по аниону; солей, гидролизующихся полностью.

7. Рассмотрите механизм гидролиза, учитывая, что в водном растворе содержатся гидратированные ионы. За счет образования и разрыва каких связей идет процесс гидролиза?

8. Используя значения теплот гидратации катионов Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , охарактеризуйте способность ионов к донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами воды в зависимости от заряда и размера катиона.

9. Как зависит гидролизуемость соли от радиуса, заряда, поляризующего действия и поляризуемости катиона и аниона?

10. Известно, что энергия водородной связи между анионом ЭO_4^{n-} и молекулами воды в ряду $\text{ClO}_4^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{SiO}_4^{4-}$ возрастает от 7,1 до 35,6 кДж/моль:

а) напишите выражение константы гидролиза по аниону PO_4^{3-} ;

б) какая зависимость существует между зарядом и размером аниона и его склонностью к гидролизу?

в) какая существует взаимосвязь между склонностью аниона к гидролизу и способностью образованной им кислоты к кислотной ионизации (сила кислоты)?

г) как изменяется склонность к гидролизу в ряду ClO_4^- - SO_4^{2-} - PO_4^{3-} - SiO_4^{4-} ?

11. Сформулируйте общее правило, позволяющее оценить, водные растворы каких солей имеют нейтральную, кислую или щелочную среду.

12. Чем объяснить (провести расчет), что в водном растворе среднего ортофосфата натрия среда щелочная; гидрофосфата – слабощелочная; дигидрофосфата – слабокислая?

13. Смешивают раствор сульфида калия с растворами квасцов: а) алюмокалиевых, б) хромокалиевых. После длительного кипячения среда становится почти нейтральной. Объясните результаты опыта.

14. К водному раствору Na_3PO_4 (конц.) добавляют алюминий и смесь нагревают. Наблюдают выделение газа. Составьте уравнения протекающих реакций и поясните, почему для опыта берут концентрированный раствор и реакцию проводят при нагревании.

 **Общие указания.** Уравнения всех реакций следует писать в ионной и молекулярной формах, в случае многоступенчатого равновесия уравнения ступеней, по которым реакция практически не идет, **не приводить.**

Опыт 1. Измерение водородного показателя среды раствора методом визуального колориметрирования (выполняется группой студентов)

Колориметрический метод измерения рН основан на способности некоторых органических соединений изменять свою окраску в зависимости от активности иона водорода в растворе электролита. Эти соединения называют кислотно-основными индикаторами. Ниже приведены названия некоторых индикаторов и указаны области перехода их окраски.

При значениях рН, лежащих внутри области перехода, окраска индикатора получается смешанная, приближаясь по оттенку либо к цвету индикатора в сильноокислой среде, либо к его цвету в сильнощелочной среде в зависимости от рН раствора. Каждый из перечисленных индикаторов может служить для приготовления эталонных растворов цветовой шкалы в областях их перехода. Так, например, эталонные растворы для цветовой шкалы с индикатором фенолфталеином могут быть такими: 1) рН 8,0; 2) рН 8,5; 3) рН 9,0; 4) рН 9,5; 5) рН 10,0. Анализируемую пробу с добавлением того же количества индикатора, что и при изготовлении шкалы, сравнивают с эталонами и визуально устанавливают значение рН с точностью до 0,5 единиц рН.

Название индикатора	Область перехода индикатора в единицах рН
Метиловый желтый	2,9–4,0
Метиловый оранжевый	3,1–4,4
Метиловый красный	4,4–6,2
Лакмус	5,0–8,0
Фенолфталеин	8,2–10,0
Ализариновый желтый	10,0–12,0

1. Приготовьте эталонные растворы для цветовой шкалы с индикатором фенолфталеином.
2. Из 0,1 М раствора NaOH приготовьте в мерной колбе 100 мл (или 50 мл) раствор меньшей концентрации (по заданию преподавателя).
3. Вычислите рН приготовленного раствора NaOH.
4. Определите рН приготовленного раствора, пользуясь шкалой эталонов.
5. Сравните опытное значение рН с расчетным значением.

Опыт 2. Определение рН раствора при помощи универсального индикатора

Смесь индикаторов с различными областями перехода может служить для приготовления цветовой шкалы, которая используется при определении водородного показателя среды и называется универсальным индикатором. Бумага, пропитанная уни-

версальным индикатором, называется универсальной индикаторной бумагой.

Для определения рН раствора стеклянной палочкой перенесите 2–3 капли этого раствора на индикаторную бумагу. Сравните окраску сырого пятна, полученного на бумаге с цветной шкалой. Сделайте вывод о величине рН данного раствора и укажите реакцию среды.

Пользуясь универсальным индикатором, определите значение рН воды и 0,1 М ($1/z \text{ H}_x\text{A}_n\text{Y}$) растворов хлористоводородной, уксусной и фосфорной кислот, а также оснований: едкого натра, аммиака.

 *Различаются ли величины рН растворов кислот одинаковой концентрации? Какая имеется связь между концентрацией водородных ионов и рН растворов?*

 Испытайте, будут ли изменяться величины рН растворов фосфорной и уксусной кислот и аммиака при внесении сухих солей фосфата натрия, ацетата натрия и хлорида аммония в соответствующие растворы. *Объясните наблюдаемое явление.*

Опыт 3. Измерение водородного показателя среды раствора электрохимическим методом (выполняется группами студентов)

Электрохимический метод определения водородного показателя среды более точен, он основан на измерении разности потенциалов двух электродов, помещенных в анализируемый раствор. Один из этих электродов – электрод сравнения – в процессе измерения имеет постоянный потенциал, а потенциал второго электрода (обычно стеклянного) зависит от величины a_{H^+} в анализируемом растворе. Потенциал стеклянного электрода относительно электрода сравнения измеряется рН-метром, показывающая шкала которого градуирована в единицах рН и позволяет производить непосредственный отсчет измеряемой величины. Электрохимический метод определения водородного показателя называют методом рН-метрии. Описание и правила работы на рН-метре даны в инструкции к прибору.

Из 0,1 М раствора HCl приготовьте в мерной колбе 100 мл (или 50 мл) раствора меньшей концентрации (задание получите у преподавателя). Измерьте рН раствора с помощью рН-метра. Сравните измеренное значение рН с заданным значением. Какова точность измерения рН данным методом?

Опыт 4. Реакция среды в растворах различных солей

В 5 пробирок до 1/8 их объема налейте нейтральный раствор лакмуса. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а в остальные добавьте по одному микрошпателью кристаллов ацетата натрия, хлорида алюминия; карбоната натрия; сульфита натрия.

? На присутствие каких ионов в растворе указывает найденное значение рН? В результате какого процесса эти ионы появились?

По отсутствию запаха сернистого газа убедитесь в том, что сульфит натрия подвергается неполному гидролизу.

? Какая соль является продуктом гидролиза по первой ступени? При гидролизе каких солей получаются кислые соли?

Напишите уравнения реакций гидролиза солей. Исходя из концентрации растворов и значений констант гидролиза (K_1) вычислите рН растворов и сравните с опытными данными. Заполните следующую таблицу:

Формула соли	Расчетные формулы	рН	
		вычисленный	по данным опыта

Опыт 5. Полный («необратимый») гидролиз солей

В две пробирки внесите по 3–6 капель раствора хлорида алюминия. В одну пробирку добавьте такой же объем раствора сульфида натрия, в другую – раствора карбоната натрия. Отметьте выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков диоксида углерода во второй. В обоих случаях в осадок

выпадает гидроксид алюминия. *Напишите уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия.*

? *Почему не получились сульфид и карбонат алюминия? Почему при взаимодействии растворов этих солей гидролиз их протекает практически необратимо? Каков механизм взаимного усиления гидролиза?*

Опыт 6. Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза

В две пробирки до $\frac{2}{3}$ их объема влейте дистиллированной воды. В одну пробирку внесите один микрошпатель кристаллов сульфита натрия, в другую – столько же кристаллов карбоната натрия. В каждую пробирку добавьте по одной капле фенолфталеина.

Напишите ионные уравнения гидролиза сульфита натрия и карбоната натрия (по первой ступени).

? *В растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна? В каком растворе концентрация ионов OH^- более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему?*

Степень гидролиза какой соли при одинаковых концентрациях и температуре должна быть больше: AlCl_3 или MgCl_2 ? В растворе какой соли концентрация ионов H^+ выше? Проверьте свой ответ опытом, определив ориентировочно при помощи индикаторной бумаги рН растворов этих солей.

! *Сделайте общий вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза, выведите соотношение, связывающее степень гидролиза с константой диссоциации слабого электролита, образующего соль.*

Опыт 7. Влияние температуры на степень гидролиза соли

Налейте в пробирку $\frac{1}{8}$ ее объема дистиллированной воды и внесите в нее 2–3 микрошпателя ацетата натрия. Напишите ионное уравнение гидролиза этой соли. *Какое значение должен иметь рН раствора ацетата натрия: меньше 7 или больше?*

Добавьте в пробирку с раствором соли одну каплю фенолфталеина. Опустите пробирку в водяную баню, нагретую до кипения.

 Какой вывод об изменении концентрации ионов OH^- в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина при нагревании? В каком направлении смещается равновесие гидролиза? Охладите пробирку в холодной воде. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза?

 Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Укажите причины этого влияния.

Опыт 8. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли

В пробирку внесите 2–3 капли раствора хлорида сурьмы (III) и постепенно по каплям прибавляйте воду до выпадения белого осадка хлорида оксосурьмы SbOCl . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза из $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ (вследствие отщепления воды).

Напишите ионные уравнения первой и второй ступеней гидролиза хлорида сурьмы (II). Напишите формулу для вычисления константы гидролиза хлорида сурьмы (III) для первой ступени. Покажите при помощи этой константы, как влияет разбавление на степень гидролиза этой соли. *Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза хлорида сурьмы?*

 Проверьте свое заключение опытом. Сделайте общий вывод о влиянии разведения на степень гидролиза солей.

Опыт 9. Влияние изменения концентрации водородных ионов на гидролиз соли

Внесите в пробирку 8–10 капель дистиллированной воды и один микрошпатель кристаллов хлорида олова (II). Раствор перемешайте стеклянной палочкой. Образующийся белый осадок представляет собой основную соль олова SnOHCl . *В результате какого процесса получилась эта соль?* Напишите ионное уравнение соответствующей реакции. *Концентрацию каких ионов в*

растворе следует увеличить, чтобы подавить гидролиз? Добавьте эти ионы. Растворился ли осадок?

Опыт 10. Получение ацетатного и аммонийного буферных растворов и испытание их буферного действия

Налейте в одну пробирку 10 капель 0,1 н. раствора ацетата натрия и такой же объем 0,1 н. раствора уксусной кислоты, а в другую, которая будет служить для сравнения, около 20 капель воды. Добавьте в обе пробирки по 1 капле фенолфталеина, а затем по 1 капле разбавленного, приблизительно 0,1 н. раствора щелочи. *Как меняется окраска индикатора в пробирке с водой и в буферном растворе?* Добавьте в обе пробирки еще по 1–3 капли раствора щелочи и вновь отметьте изменение окраски.

Налейте в чистую пробирку такой же объем буферной смеси и добавьте в нее и в контрольную пробирку с водой по 1 капле индикатора метилового оранжевого, а затем по 1 капле 0,1 н. раствора соляной кислоты. Добавьте в обе пробирки еще по 1–3 капли соляной кислоты. *Что наблюдается?*

Приготовьте аммонийный буфер из 10 капель 0,1 н. раствора хлорида аммония и такого же объема 0,1 н. раствора аммиака и испытайте его отношение к 0,1 н. раствору щелочи в присутствии фенолфталеина и к 0,1 н. раствору соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. В обоих случаях добавьте такое же число капель раствора щелочи или кислоты в контрольные пробирки с водой и теми же индикаторами. *Что наблюдается?*

 Напишите уравнения реакций, лежащих в основе регулирующего действия ацетатного и аммонийного буферных растворов.

Опыт 11. Влияние разбавления на pH буферных растворов

В мерную колбу вместимостью 100 мл внесите 1 мл ацетатной буферной смеси (pH измерьте заранее). Разбавьте ее водой приблизительно в 50 раз. Для этого добавьте дистиллированную воду на глаз до половины колбы, перемешайте раствор встряхиванием и определите в нем pH с помощью универсального индикатора. После этого добавьте дистиллированную воду до метки,

т. е. разбавьте буферный раствор в 100 раз, закройте колбу пробкой, перемешайте раствор и вновь определите рН. *Наблюдается ли изменение рН буферного раствора при разбавлении в 50 и 100 раз?* Прделайте аналогичный опыт с аммонийным буферным раствором.



Объясните причину буферного действия этих растворов.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ

1. Определение константы и степени гидролиза солей изменением рН раствора.
2. Изучение влияния концентрации негидролизующегося электролита на гидролиз солей.
3. Изучение влияния температуры на процесс гидролиза и определение его термодинамических характеристик.
4. Изучение гидролиза хлорида цинка.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Вычислите рН 0,0184 М растворов HCl и KOH. Опишите порядок операций вычисления рН при помощи таблицы логарифмов, карманного электронного калькулятора, калькулятора с вводимой программой действий.
2. Рассчитайте рН раствора, полученного добавлением к 50 мл 0,1 М раствора HCl раствора KOH той же концентрации в объёме (в мл): 40; 49; 49,9; 50; 50,1; 51; 60.
3. Какой объём концентрированной хлороводородной кислоты [12 М, 37,23 % (масс.) плотность 1,19 г/мл] следует растворить в воде для получения 1 л раствора с рН = 2?
4. Температура замерзания 0,105 М раствора серной кислоты равна $-0,419^{\circ}\text{C}$. Какова основность серной кислоты? Оцените рН этого раствора.
5. Выведите формулы для расчета концентраций ионов водорода и рН в растворах слабых кислот и слабых оснований. Укажите, какие приближения вы сделали при выводе этих формул. Каковы границы применимости полученных соотношений?

6. Вычислите рН 0,01 М раствора слабой одноосновной кислоты (слабого однокислотного основания), имеющего константу диссоциации $1 \cdot 10^{-6}$.

7. Вычислите константу диссоциации слабой одноосновной кислоты, если раствор, содержащий в 1 л 0,01 моль кислоты и 0,01 моль её соли, имеет рН = 6.

8. К 10 мл 0,05 М раствора NH_4OH прибавили 5 мл 0,05 М раствора HCl . Вычислите рН этого раствора ($K_{(\text{NH}_4\text{OH})} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

9. Сколько миллилитров воды надо добавить к 0,2 л 5 % раствора муравьиной кислоты (плотность раствора 1,012 г/мл; $K_a(\text{HCOOH}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$), чтобы рН полученного раствора стал равен 2,5? При какой температуре замерзнет этот раствор?

10. Каково значение рН насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ПР $5,5 \cdot 10^{-6}$)? Сколько миллилитров воды потребуется для растворения 1 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Каково будет давление пара воды над этим раствором при температуре 100°C ?

11. Растворы хлорида аммония концентрации C имеют следующие значения рН:

C , моль/л	0,005	0,007	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,013	0,014
рН	5,77	5,70	5,67	5,64	5,62	5,60	5,58	5,57	5,55

Рассчитайте константу гидролиза хлорида аммония и константу диссоциации гидроксида аммония.

Рассчитайте ΔG° процессов гидролиза и диссоциации основания. Каковы знаки процессов? Самопроизвольны ли эти реакции?

12. Определите значение рН 0,69 % раствора NaNO_2 (плотность раствора 1 г/мл). Рассчитайте, как изменится значение рН, если к 100 мл этого раствора добавить 100 мл 0,1 М раствора HNO_2 . Уравнение гидролиза напишите в полной ионной и сокращенной ионной формах; укажите сопряженные пары кислот и оснований. Охарактеризуйте понятие «буферные растворы». С какой целью их используют?

13. Приготовлены растворы уксусной кислоты и ацетата натрия (моль/л):

c (CH ₃ COOH)	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010
c (NaCH ₃ COO)	0,009	0,008	0,007	0,006	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	0,007

- а) рассчитайте рН растворов ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$);
- б) к 100 мл раствора прилили 1 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Как изменился рН раствора?
- в) к 100 мл раствора прилили 1 мл 0,1 М раствора HCl. Каким стал рН раствора?
- г) раствор разбавили в 10, 100, 1000 и т.д. раз. Каков рН полученных растворов?
- Сделайте выводы о свойствах буферных растворов на основании результатов расчетов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Цель работы. Изучить закономерности окислительно-восстановительных и электрохимических процессов и их роль в неорганической химии.

ЗАДАЧИ

1. Ознакомление с методами изучения и расчета окислительно-восстановительных процессов.
2. Освоение методов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах.
3. Проведение опытов, раскрывающих окислительные и восстановительные свойства отдельных веществ.
4. Изучение влияния среды на протекание окислительно-восстановительных реакций.
5. Прогнозирование и объяснение направления протекания окислительно-восстановительных процессов.
6. Освоение приёмов применения окислительно-восстановительных процессов: изготовление простого гальванического элемента и измерение его ЭДС; электролитическое получение неорганических веществ; очистка металлов, защита металлов от коррозии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Окислительно-восстановительные процессы как реакции переноса электрона. Окислители и восстановители. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах методом ионно-молекулярных полу-реакций.

Количественные характеристики окислительно-восстановительных переходов. Электродные потенциалы металлов. Гальванический элемент. Водородный электрод и водородный нуль отсчета потенциалов. Стандартные условия и стандартный потенциал полуреакции. Таблицы стандартных восстановительных потенциалов. Использование табличных данных для оценки возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в стандартных условиях. Уравнения Нернста для потенциала электрода и для редокс-реакции.

Влияние рН на величину потенциалов водородного, кислородного и других электродов. Участие воды в реакциях в качестве окислителя и восстановителя, зависимость от рН. Схемы Латимера.

Электролиз растворов и расплавов, процессы, протекающие на катоде и аноде, учет влияния плотности тока на электродный потенциал. Коррозия металлов, механизм электрохимической коррозии, способы защиты от коррозии.

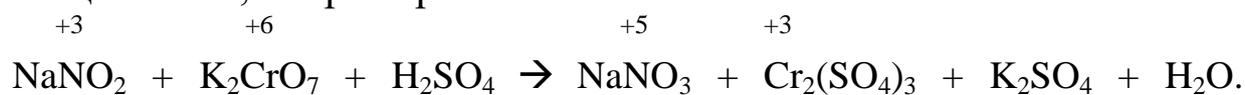
ПОЯСНЕНИЯ К ТЕМЕ

Окислительно-восстановительными называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов. Окислением называется процесс повышения, а восстановлением – понижения степени окисления. Атом, молекула или ион, в котором степень окисления элемента повышается, называется восстановителем, а в котором понижается – окислителем. Согласно электронной теории (Писаржевский Л.В., 1914), изменение степеней окисления в окислительно-восстановительных реакциях обусловлено отдачей электронов восстановителем и присоединением их окислителем.

Окислителями являются простые вещества – неметаллы (галогены, кислород, сера и др.), а также кислоты и соли, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления (HNO_3 , HClO_3 , KNO_3 , KClO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Восстановителями являются металлы, некоторые неметаллы (водород, углерод, кремний) и соединения, в которых имеется атом в низшей степени окисления (H_2S , NH_3 , HCl , KBr , KI , FeSO_4 , SnCl_2 и др.).

Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от «партнера» и условий проведения реакции. О таких веществах говорят, что они обладают окислительно-восстановительной двойственностью; к ним относятся нитриты, сульфиты, MnO_2 и др. Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

1. Межмолекулярное окисление-восстановление. Это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами, например:



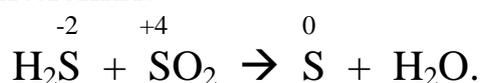
2. Внутримолекулярное окисление-восстановление. Это реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов разных элементов, входящих в состав одного и того же вещества, например:



3. Диспропорционирование. Это реакции, в которых происходит увеличение и уменьшение степени окисления одного и того же элемента (окислителем и восстановителем является одно и то же вещество):



4. Контрдиспропорционирование. Это реакции, в которых участвуют два вещества с атомами одного и того же элемента в разных степенях окисления:



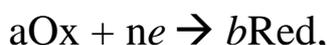
Окислительно-восстановительные реакции имеют ряд особенностей, важнейшие из которых могут быть сформулированы следующим образом.

В окислительно-восстановительных реакциях переносимой частицей является электрон, не способный существовать в водном растворе, поэтому количественные соотношения, описывающие окислительно-восстановительные равновесия, никогда не содержат «концентрацию» электрона.

В отличие от других переносимых частиц – протона и лигандов – электрон (электроны) переходит от восстановителя к окислителю не через раствор, а в результате непосредственного контакта частиц.

В случае окислительно-восстановительных равновесий в водных растворах сила окислителей и восстановителей количественно характеризуется стандартным электродным потенциалом окислительно-восстановительной пары относительно условно выбранной системы – нормального водородного электрода, а для условий, отличающихся от стандартных, – величиной электродного потенциала, рассчитанного с помощью уравнения Нернста.

Окислительно-восстановительной системе, записанной в общем виде



соответствует наиболее общая форма уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}.$$

Если заменить натуральный логарифм десятичным и подставить соответствующие значения постоянных величин в предлогарифмическом сомножителе, то для температуры 298 К уравнение имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}.$$

Например, для полуреакции

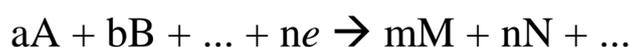


уравнение Нернста имеет вид

$$E = 0,14 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

В различных частных случаях, в зависимости от характера полуреакции, уравнение Нернста записывается по-разному:

1. Полуреакции



соответствует потенциал

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}{[M]^m \cdot [N]^n \cdot \dots}$$

Например, для окислительно-восстановительной системы

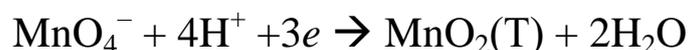


потенциал выражается уравнением

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Обратите внимание на то, что в достаточно разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать величиной постоянной, поэтому она не фигурирует в знаменателе дроби, но в неявном виде входит в состав константы E^0 . Данная форма уравнения Нернста соответствует тому весьма распространенному и важному случаю, когда окислительно-восстановительное равновесие протекает **с участием среды**.

2. Если окислительно-восстановительная система включает **малорастворимое вещество**, то его концентрация, будучи также величиной постоянной, не включается в логарифмический член уравнения Нернста. Так, для полуреакции

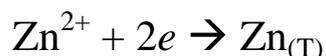


уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{3} \lg [MnO_4^-] \cdot [H^+]^4$$

3. Для металлических электродов, т. е. для окислительно-восстановительных систем, представляющих собой металл, кон-

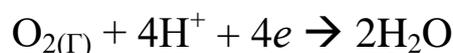
тактирующий с раствором, содержащим катионы этого же металла, например, для электрода



уравнение Нернста включает только концентрацию катионов металла в растворе, т. е.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}].$$

4. Если окислительно-восстановительная система включает малорастворимый в воде газ (H_2 , O_2 , N_2 и т.д.), то в уравнение Нернста входит не концентрация этого газа, а его парциальное давление. Например, для системы



уравнение Нернста должно быть записано следующим образом:

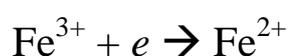
$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \lg p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4.$$

Однако в обычных условиях парциальное давление газа равно атмосферному, раствор насыщен этим газом, следовательно, давление является величиной постоянной и входит в константу E^0 , поэтому для данного случая

$$E = E^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \lg[\text{H}^+]^4.$$

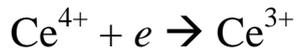
Прогноз направленности протекания окислительно-восстановительных реакций подчиняется единому правилу, действующему для всех донорно-акцепторных взаимодействий: реакция протекает преимущественно в том направлении, которое отвечает взаимодействию более сильного акцептора (окислителя) с более сильным донором (восстановителем).

Рассмотрим простой пример: будем постепенно приливать раствор, содержащий катионы церия (IV), к раствору, содержащему катионы железа (II). Данная реакция сводится к взаимодействию двух окислительно-восстановительных пар:



Ox1 Red1

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В.}$$



$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,70 \text{ В.}$$



Для безошибочного определения преобладающего направления суммарной реакции целесообразно поступать следующим образом:

1. Исходя из стандартных электродных потенциалов, устанавливаем, что из двух окислителей (Fe^{3+} и Ce^{4+}) более сильным является катион Ce^{4+} , так как потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ больше, а более сильным восстановителем будет Fe^{2+} , так как потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ меньше. Соединяем их чертой – это исходные вещества суммарной окислительно-восстановительной реакции, поэтому записываем их слева:



2. Продукты реакции выявляются в соответствии с направлением стрелок, таким образом:



Совершенно очевидно, что данное равновесие будет смещено в сторону прямой реакции, однако принципиально важно знать, насколько полно данная реакция будет протекать слева направо. Об этом можно судить по величине константы равновесия рассматриваемой реакции:

$$K = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

Чем больше численное значение этой константы, тем полнее протекает данная реакция, тем в большей степени равновесие сдвинуто в правую сторону.

Для расчета K запишем уравнение Нернста для обеих полу-реакций:

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_2 = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

При постепенном приливании одного раствора к другому концентрации ионов Ce^{4+} и Fe^{2+} будут уменьшаться, так как это

исходные вещества, расходующиеся в ходе реакции. Напротив, $[Ce^{3+}]$ и $[Fe^{3+}]$ будут возрастать, так как это продукты реакции, накапливающиеся по мере ее протекания. В результате этого E_1 будет увеличиваться, а E_2 – уменьшаться. Равновесие наступит тогда, когда оба потенциала сравняются, т. е. когда электродвижущая сила процесса станет равной нулю:

$$E_1 = E_2$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

Подставляем значения стандартных потенциалов в уравнение, сокращаем. Получаем:

$$\frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = 0,93.$$

$$0,059 \lg K = 0,93.$$

$$K = 1015,55.$$

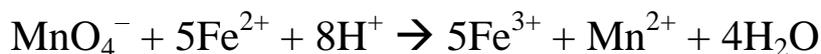
Большое численное значение константы равновесия свидетельствует о том, что данная реакция практически нацело протекает в прямом направлении – до полного исчезновения исходных веществ (конечно, если они были взяты в стехиометрических количествах). В этом случае говорят, что реакция протекает количественно.

Рассмотренный пример позволяет связать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции со стандартными электродными потенциалами полуреакций. Для описанного случая, когда от восстановителя (Fe^{2+}) к окислителю (Ce^{4+}) переносится всего один электрон, эта зависимость имеет следующий вид: $\lg K = \frac{E_{Ox}^0 - E_{Red}^0}{0,059}$, где E_{Ox}^0 и E_{Red}^0 – соответственно стандартные электродные потенциалы полуреакций, куда входит окислитель и восстановитель суммарной окислительно-восстановительной реакции.

Для более сложных реакций, в ходе которых от восстановителя к окислителю переносится n электронов, эта зависимость выражается следующим образом:

$$\lg K = \frac{n(E_{Ox}^0 - E_{Red}^0)}{0,059}.$$

Так, для суммарной окислительно-восстановительной реакции взаимодействия ионов железа (II) с перманганатом в кислой среде



константу равновесия вычисляем по формуле

$$\lg K = \frac{5 \cdot (E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0)}{0,059} = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 61,7,$$

т. е. $K = 1061,7$.

Из рассмотренных примеров также вытекает весьма важный вывод: чем больше разность между стандартными электродными потенциалами окислителя и восстановителя данной окислительно-восстановительной реакции и чем больше при этом переносится электронов, тем полнее эта реакция протекает в заданном направлении.

Когда в растворе одновременно происходит как перенос протонов (протолитическое равновесие), так и перенос электронов (окисление-восстановление), эти два процесса взаимосвязаны и существенно влияют друг на друга. Наложение этих двух равновесий порождает два эффекта: первый – это влияние рН среды на протекание окислительно-восстановительных реакций, а второй – влияние окисления-восстановления на характер среды раствора. Первый аспект часто выражается в явном виде: это полуреакции с участием кислородсодержащих ионов, где количество атомов кислорода у сопряженных друг с другом окислителя и восстановителя неодинаково. Типичным примером может служить пара $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, которой в кислой среде соответствует уравнение полуреакции:

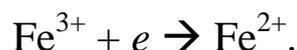


для которой уравнение Нернста под знаком логарифма содержит концентрацию ионов водорода в весьма высокой степени:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Совершенно очевидно, что увеличение кислотности раствора в данном случае сильно влияет на окислительные свойства перманганат-иона. Нетрудно догадаться, что влияние кислотности среды в подобного рода случаях тем значительнее, чем больше дисбаланс по кислороду у окислителя и восстановителя данной пары.

В других случаях в уравнении полуреакции не фигурируют ни протоны, ни гидроксоанионы. Это имеет место, например, для окислительно-восстановительных пар, состоящих из разнозарядных катионов одного и того же металла (Fe^{3+}/Fe^{2+} , Ce^{4+}/Ce^{3+} и т.д.), или галоген-галогидных пар ($Cl_2/2Cl^-$, $Br_2/2Br^-$ и т.д.). Кажется бы, в этих случаях характер среды не влияет на свойства окислителя и восстановителя. Однако в результате взаимодействия подобного рода частиц с молекулами воды устанавливается протолитическое равновесие, чувствительное к изменению характера среды и влияющее на свойства окислителей и восстановителей. Рассмотрим окислительно-восстановительную пару:



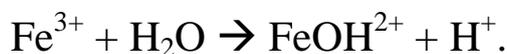
Уравнение Нернста в данном случае имеет вид

$$E = E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

Будучи довольно сильной кислотой ($pK_{Fe^{3+}} = 2,2$), гидратированный ион железа в значительной степени подвергается протолиту:



или, в упрощенной форме:



Напишем выражение константы кислотности для данной кислотно-основной пары:

$$K = \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]}, \text{ откуда } [Fe^{3+}] = \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{K}.$$

При увеличении pH раствора, т. е. при уменьшении концентрации ионов водорода, равновесие смещается в сторону прямой реакции, что влечет за собой снижение концентрации ионов

Fe^{3+} в результате их превращения в гидроксокатионы $FeOH^{2+}$. Это в свою очередь влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала: дробь под знаком логарифма уменьшается и, следовательно, уменьшается потенциал рассматриваемой окислительно-восстановительной пары. Иными словами, окислительные свойства катиона Fe^{3+} с увеличением рН раствора ослабевают, а восстановительные свойства Fe^{2+} усиливаются. Найдем выражение потенциала, учитывающее взаимное влияние окислительно-восстановительного и протолитического равновесий:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{K_A [Fe^{3+}]} = \\ &= E^0 - 0,059 \cdot \lg K_A + 0,059 \cdot \lg \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} = \\ &= E^0 + 0,059 \cdot pK_A + 0,059 \cdot \lg \frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} \end{aligned}$$

Следует заметить, что протолитизу подвергаются не только ионы Fe^{3+} , но и Fe^{2+} , однако константа кислотности последнего более чем на три порядка меньше константы кислотности Fe^{3+} , поэтому протолитизом катиона железа (II) можно пренебречь.

В общем случае, когда окислительно-восстановительная пара состоит из простых катионов одного и того же металла Me^{x+}/Me^{y+} ($x > y$) и учитывается только первая ступень протолитиза катиона-окислителя Me^{x+} , уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{x - y} \cdot pK_A + \frac{0,059}{x - y} \cdot \lg \frac{[MeOH^{(x-1)+}][H^+]}{[Me^{y+}]}$$

Из этого уравнения следует, что окислительные свойства катиона Me^{x+} тем меньше, чем больше его константа кислотности (или, что то же самое, чем меньше его рКА). Но самый главный вывод из анализа поведения в водном растворе пары Me^{x+}/Me^{y+} заключается в том, что даже в случае простых гидратированных катионов окислительно-восстановительные свойства пары зависят от кислотности среды, хотя это и не следует из формальной записи соответствующей полуреакции



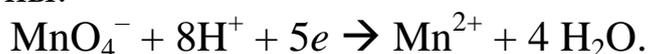
Поскольку простые катионы металлов в водном растворе ведут себя как слабые кислоты, для которых логарифм константы кислотности $\lg K$ представляет собой отрицательную величину, то второе слагаемое уравнения Нернста, являясь величиной постоянной для рассматриваемой пары Me^{x+}/Me^{y+} , есть поправка к стандартному окислительно-восстановительному потенциалу E^0 , учитывающая протолиз катиона-окислителя Me^{x+} . С учетом этого уравнение для подобных систем можно записать в виде

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{x-y} \cdot \lg \frac{[MeOH^{(x-1)+}][H^+]}{[Me^{y+}]},$$

где $E_1^0 = E^0 + \frac{0,059}{x-y} \cdot pK_A$. Для известных систем Me^{x+}/Me^{y+} разность $x - y$ чаще всего равна единице (Fe^{3+}/Fe^{2+} , Co^{3+}/Co^{2+} , Cr^{3+}/Cr^{2+} и т.д.), реже – двум (Mn^{4+}/Mn^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Pb^{3+}/Pb^{2+} и т.д.).

Во всех случаях $E^0 < E_1^0$, т. е. протолиз катиона Me^{x+} влечет за собой уменьшение величины табличного стандартного потенциала E^0 и снижение окислительных свойств катиона Me^{x+} .

Рассмотрим теперь классический пример окислительно-восстановительной полуреакции, где фигурируют кислородсодержащие анионы:



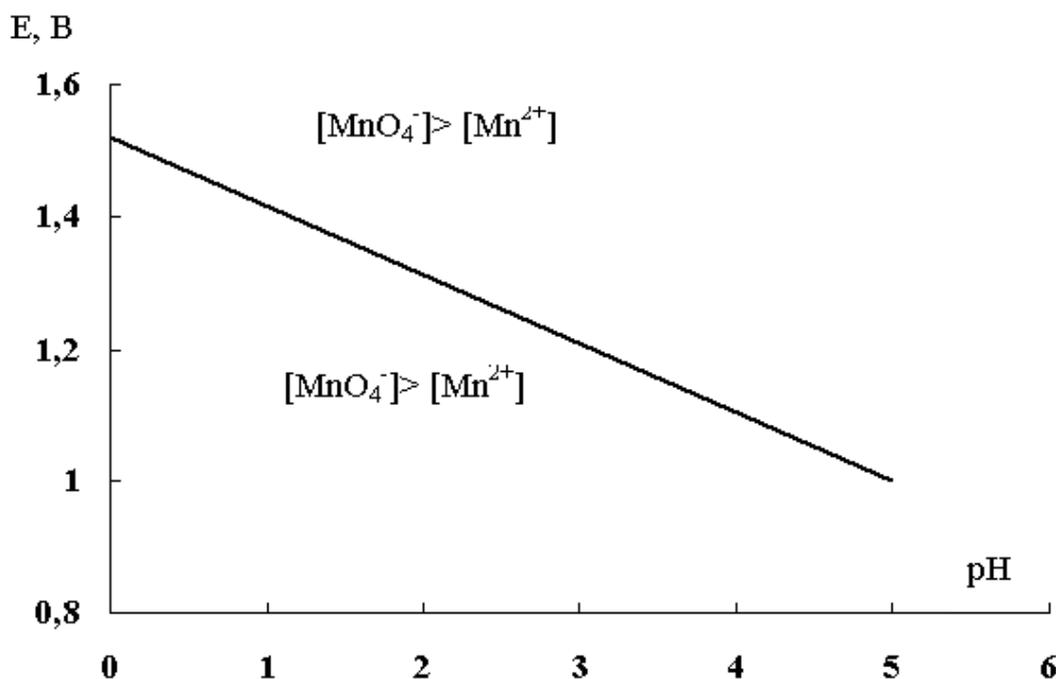
В случаях подобного рода влияние кислотности среды очевидно, так как концентрация водородных ионов входит в логарифмический член уравнения Нернста, которое для рассматриваемой полуреакции запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = \\ &= 1,51 - 0,096 \cdot pH + 0,012 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \end{aligned}$$

Данное выражение показывает, что с увеличением pH (уменьшением кислотности среды) окислительные свойства перманганат-иона снижаются. Другой важный вывод, вытекающий из рассмотрения данного примера, заключается в следующем: когда $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$ дробь под логарифмом равна 1, следова-

тельно, логарифмический член равен нулю. Тогда потенциал данной системы линейно зависит от рН среды:

$$E_1 = E^0 - 0,096\text{pH} = 1,51 - 0,096\text{pH}.$$



Прямая, выражающая эту зависимость, разграничивает две области: над прямой лежит область, где преобладает окислитель, а под прямой – область преобладания восстановителя.

Обобщая рассмотренный случай, запишем уравнение подобной полуреакции в общем виде



Уравнение Нернста для этой обобщенной полуреакции имеет вид

$$E = E^0 - 0,06 \frac{c}{n} \text{pH} + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}.$$

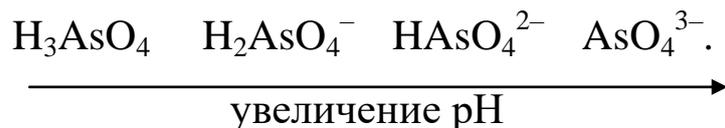
Графики зависимости $E = f(\text{pH})$ для уравнений полуреакций данного типа представляют собой прямые линии с тангенсом угла наклона $0,06(c/n)$. Эти прямые выражают равновесные состояния для рассматриваемой окислительно-восстановительной полуреакции при изменении pH раствора.

Диаграммы $E = f(\text{pH})$ имеют большое значение в химии водных растворов. Они наглядно показывают, какие химические

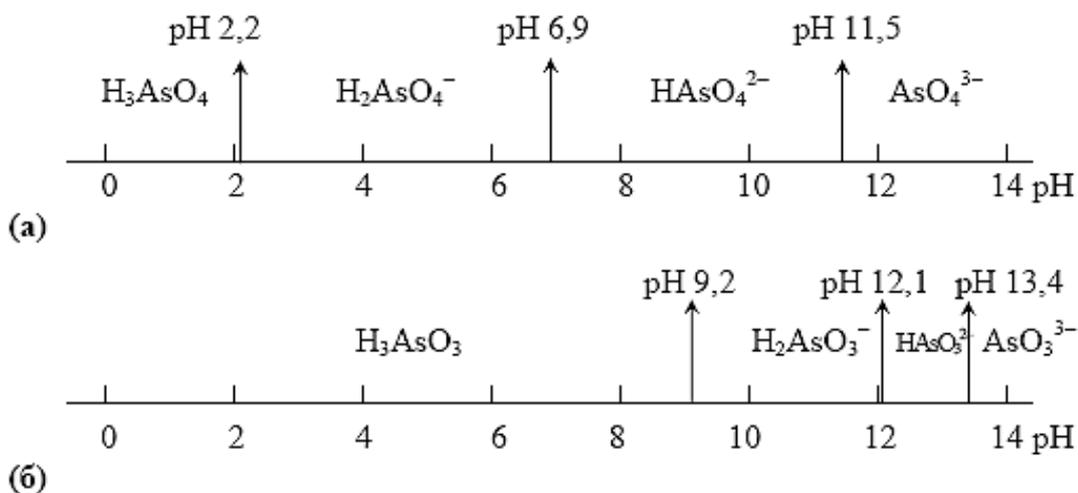
формы термодинамически устойчивы к окислению-восстановлению и кислотно-основным взаимодействиям в зависимости от рН раствора и окислительно-восстановительного потенциала. В некоторых случаях окислитель и (или) восстановитель рассматриваемой пары могут существовать в нескольких химических формах в зависимости от кислотности раствора. В этом случае важно знать, в каком состоянии существуют окисленная и восстановленная формы данной пары в разных интервалах рН. В качестве типичного примера рассмотрим систему



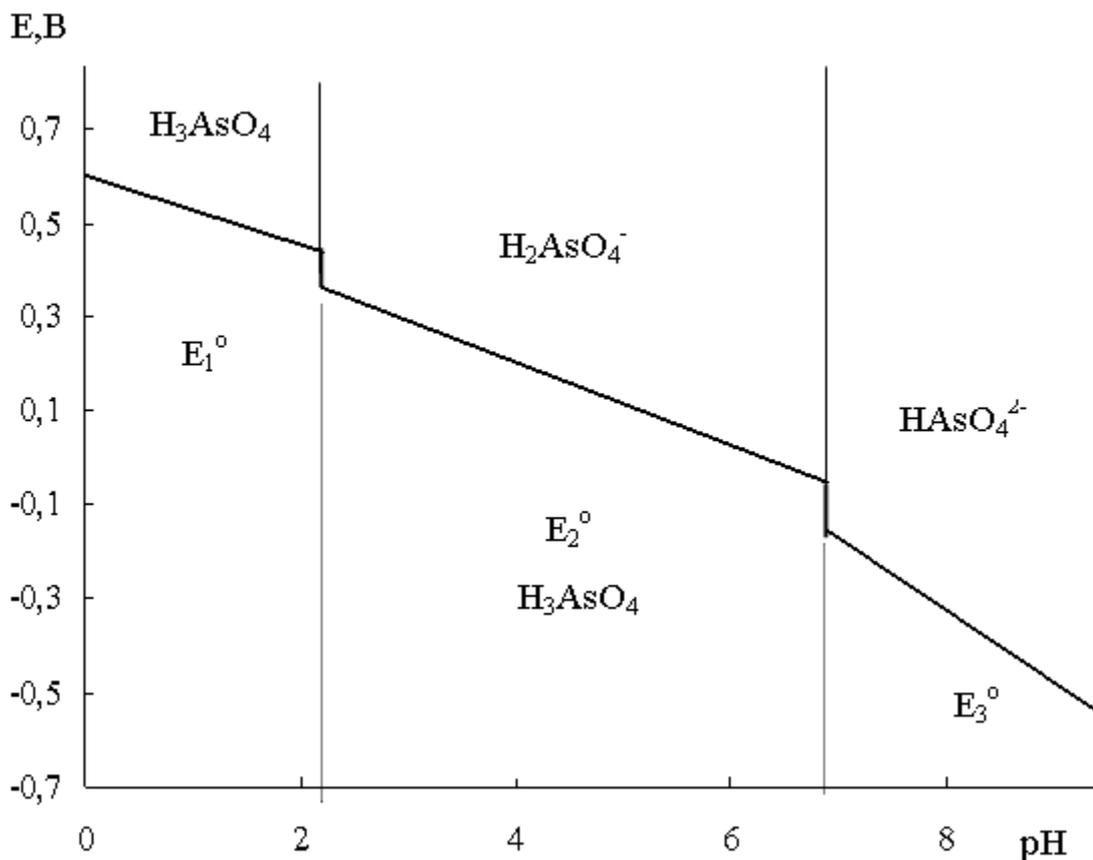
As(V) в зависимости от рН раствора может существовать в виде молекул ортомышьяковой кислоты H_3AsO_4 или в виде анионов этой кислоты: чем выше кислотность раствора (меньше его рН), тем больше сдвигается равновесие в сторону доминирования в растворе форм, более богатых водородом:



То же самое относится и к восстановленной форме рассматриваемой системы: As(III) может существовать в виде ортомышьяковистой кислоты H_3AsO_3 и ее анионов. Для наглядности различные формы существования As(V) (а) и As(III) (б) в зависимости от рН среды представлены на рисунке.



Расчет значения потенциалов для различных интервалов pH по уравнениям с соответствующими парами преобладающих форм дает следующую диаграмму, где проведены прямые, соответствующие потенциалам от E_1^0 до E_3^0 .



Формы существования окислителя и восстановителя системы As(V)/ As(III) в зависимости от pH среды и потенциала системы

Кривые $E - pH$ иногда могут быть использованы для прогноза направления окислительно-восстановительных реакций. Для этого на график наносятся кривые, отвечающие двум взаимодействующим полуреакциям. Окислитель той из них, которая лежит при более высоких значениях потенциала, способен окислить восстановитель полуреакции, которой отвечают более низкие значения потенциала при заданном значении pH.

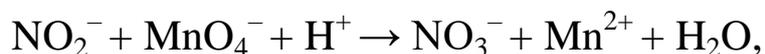
Составление уравнений реакций окисления восстановления: метод полуреакций (электронно-ионный метод)

Этот метод используется для реакций в растворах электролитов. Он основан на составлении уравнений двух полуреакций в ионном виде (отдельно для процессов окисления и восстановления) с их последующим суммированием. В уравнениях полуреакций должны выполняться законы сохранения вещества (сумма атомов в левой и правой частях должна быть одинаковой) и сохранения энергии (суммарный заряд всех частиц в левой и правой частях должен быть одинаковым).

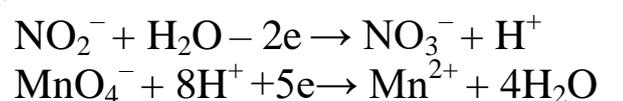
Например, для реакции:



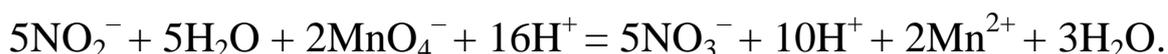
вначале необходимо составить схему реакции в ионном виде:



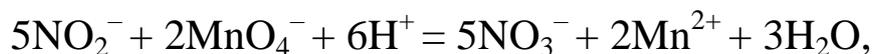
а затем записать полуреакции отдельно для процессов окисления и восстановления:



Помножив полуреакцию окисления на число 5, а полуреакцию восстановления на число 2 (при этом уравнивается и сокращается число электронов), производим их сложение:



Сократив подобные, получаем ионное уравнение



в соответствии с которым молекулярное уравнение реакции имеет вид



Полуреакции имеются в справочниках, но их обычно составляют самостоятельно, руководствуясь следующими правилами:

1. В *кислой среде* восстановитель присоединяет атомы кислорода от воды, при этом образуются катионы H^+ ; окислитель,

наоборот, отдает атомы кислорода катионам водорода, при этом образуется вода.

2. В *нейтральной и щелочной средах* восстановитель присоединяет атомы кислорода от ионов OH^- (один атом от двух ионов), при этом образуется вода; окислитель, наоборот, отдает атомы кислорода молекулам воды, при этом образуются ионы OH^- (два иона из одной молекулы).

Дайте определения понятий: электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, гальванический элемент, катодная защита металла, протекторная защита металла.

Сформулируйте:

- правила определения стехиометрических коэффициентов перед веществами в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса;
- алгоритм электронно-ионного способа подбора стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций;
- правила определения возможности прохождения окислительно-восстановительной реакции;
- условия создания химических источников тока;
- законы электролиза.

ТИПОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Составление уравнений реакций:

- межмолекулярного окисления-восстановления;
- диспропорционирования;
- внутримолекулярного окисления-восстановления;
- с учетом влияния среды на окислительно-восстановительные свойства исходных веществ;
- с учетом влияния концентрации раствора и температуры на окислительно-восстановительные свойства веществ;
- когда восстановитель (или окислитель) одновременно выполняет функцию солеобразования;

– с учетом влияния концентрации окислителя и активности металла-восстановителя.

2. Определение направления окислительно-восстановительной реакции по величине окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

3. Определение возможности протекания окислительно-восстановительной реакции по величине изменения энергии Гиббса реакции.

4. Вычисление окислительно-восстановительного потенциала системы.

5. Вычисление константы равновесия окислительно-восстановительной реакции.

6. Определение возможности протекания реакции в гальваническом элементе.

7. Определение ЭДС гальванического элемента с учетом концентраций ионов.

8. Составление схемы гальванического элемента, работающего при коррозии металла, и вычисление массы металла, окисляющегося при коррозии.

9. Применение законов Фарадея при рассмотрении электролиза расплавов электролитов и водных растворов электролитов.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

1. Подберите систему заданий, включающую каждый из указанных типов окислительно-восстановительных процессов, составьте уравнения соответствующих реакций, объясните выбор направления рассматриваемой реакции.

2. Приведите примеры расчетных задач (типы заданий 2–9) решите задачи, комментируя каждый шаг расчета.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Обсудите, основываясь на конкретных примерах, какой смысл имеют термины *окисление* и *восстановление*, при помощи представлений о переносе электронов. Как вы понимаете термин *окислительно-восстановительная реакция*?

2. Что означает термин диспропорционирование? Приведите пример такой реакции.

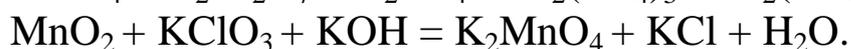
3. Могут ли в одном веществе одновременно присутствовать два (или больше) элемента восстановителя; два (или больше) элемента окислителя; элемент-восстановитель и элемент-окислитель? Приведите примеры.

4. Обсудите, в каких пределах возможно использование таблицы стандартных электродных потенциалов для предсказания направления химического превращения.

5. Сформулируйте в общем виде определение, для каких полуреакций восстановления потенциал не зависит от pH и для каких зависит.

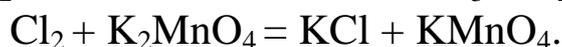
6. Среди веществ – хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо, сероводород, сульфит натрия, серная кислота – укажите восстановитель, окислитель и вещество с окислительно-восстановительной двойственностью.

7. Определите стехиометрические коэффициенты в реакциях:



Укажите в них окислитель, восстановитель и среду.

8. Укажите уравнения реакций: межмолекулярной, внутримолекулярной и диспропорционирования; в уравнении реакции диспропорционирования определите стехиометрические коэффициенты:



9. Водный раствор ванадата аммония восстанавливают кипячением с цинковым порошком. Полученный раствор можно подвергнуть повторному окислению с образованием ванадато-ионов, обрабатывая его раствором перманганата калия. Опишите эксперименты, которые необходимо провести для этого, и после-

дующее использование экспериментальных данных для того, чтобы определить изменение степени окисления ванадия.

10. Как определить электродвижущую силу (ЭДС) окислительно-восстановительного процесса? Какова связь между ЭДС и изменением энергии Гиббса реакции? Каково условие термодинамической возможности такого процесса?

11. Выведите формулу, позволяющую по стандартным электродным потенциалам процессов окисления и восстановления вычислить константу равновесия электродной реакции и окислительно-восстановительной реакции.

12. Опишите, как по двум значениям равновесной ЭДС при двух температурах получить термодинамические характеристики реакции.

13. Можно ли считать феррат-ион FeO_4^{2-} термодинамически устойчивым в водных растворах в широком интервале значений pH?

14. В соответствии со стандартным электродным потенциалом меди она не должна вытеснять водород из растворов кислот. Объясните, почему медь растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте, в растворах сероводорода и хлорида железа FeCl_3 . Напишите уравнения реакций.

15. Сформулируйте правила составления схемы гальванического элемента. Что произойдет, если электролитический мостик в гальваническом элементе заменить на металлическую проволоку?

16. Имеется гальванический элемент, в котором проходит реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$. Приведите схему гальванического элемента. Как изменится ЭДС элемента при изменении следующих условий: 1) увеличивается концентрация ионов меди; 2) увеличивается концентрация ионов цинка; 3) увеличивается поверхность цинкового электрода; 4) увеличивается поверхность медного электрода; 5) в приэлектродный раствор вводится концентрированный раствор хлорида калия; 6) повышается температура?

17. Приведите примеры промышленного применения электролиза.

18. Опишите, какие методы используются для извлечения следующих металлов: 1) натрия из хлорида натрия; 2) цинка из

сульфида цинка; 3) ртути из сульфида ртути (II); 4) магния из хлорида магния. Объясните, с учетом легкости восстановления, почему для извлечения указанных металлов используются неодинаковые методы. Почему для извлечения магния из хлорида магния не удалось бы вытеснить этот металл натрием?

19. Рассмотрите механизмы ржавления железа и объясните, на чем основаны методы защиты железа от коррозии.

20. Какие факторы влияют на скорость коррозии с выделением водорода? Как можно замедлить скорость коррозии с поглощением кислорода?

21. Какие защитные покрытия вам известны и какими методами их получают?

Окислительно-восстановительные свойства простых и сложных веществ

Опыт 1. Изучение окислительно-восстановительных свойств простых веществ (задания выполняются группами студентов)

Обсудите возможность взаимодействия:

- 1) $Zn + H_2SO_{4(конц)}$; $Ca + H_2O$;
 $Cu + FeCl_3$; $S + Al$;
- 2) $Fe + HNO_{3(разб)}$; $Zn + KOH + H_2O$;
 $Mg + CuSO_4$; $Br_{2(вода)} + Na_2S$
- 3) $Mg + HNO_{3(разб)}$; $Al + NaOH + H_2O$;
 $Ca + CuSO_4$; $I_{2(вода)} + Cl_{2(вода)}$;
- 4) $Cu + H_2SO_{4(конц)}$; $Al + H_2O$;
 $Zn + FeCl_3$; $Cl_{2(вода)} + KI$.

Подтвердите свои выводы экспериментально.

 Опыты с кислотами-окислителями, сульфидом натрия, хлорной и бромной водой выполняйте под тягой!

Для выполнения опытов возьмите порошок цинка, небольшой кусочек кальция (поверхность очистить от оксидной пленки), медную и железную проволоку, магниевую стружку, гранулы и порошок алюминия. Реакцию серы с алюминием проведите (предварительно смешав и растерев порошки реагентов в ступке)

на асбестовой сетке. Для начала реакции необходимо прикоснуться к смеси хорошо нагретой стеклянной палочкой. Остальные опыты выполняйте в пробирках. Если реакция идет медленно, осторожно нагрейте пробирку на пламени спиртовки до начала реакции.

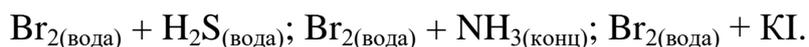
Отметьте признаки и по возможности идентифицируйте продукты реакции. Напишите уравнения реакций.

❓ Какие свойства проявляют неметаллы и металлы в этих реакциях? Напишите электронные формулы атомов металлов и неметаллов в тех степенях окисления, которые они приобрели в результате реакций.

Опыт 2. Проявление окислительных и восстановительных свойств элементом в зависимости от его степени окисления

Восстановительные свойства атомов элементов в отрицательной степени окисления

Напишите электронные формулы атомов серы, азота йода в низшей степени окисления и объясните, могут ли они быть в химических реакциях окислителями, восстановителями. Проведите реакции:



Для опытов рекомендуется брать по 3–4 капли растворов реагентов. Отметьте признаки, напишите уравнения реакций, уравняйте с помощью электронно-ионного баланса. Какие свойства в этих реакциях проявляют сера, азот, йод?

Окислительные свойства атомов элементов в высшей степени окисления

Напишите электронные формулы атомов в высшей степени окисления для следующих элементов: сера, хром, висмут и титан.

❓ На основании электронных конфигураций решите вопрос, могут ли они являться в химических реакциях окислителя-

ми? Восстановителями? Для проверки своего заключения проведите следующие опыты.

а) В две пробирки внесите по 3–4 капли сероводородной воды. В первую пробирку прибавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл). Как объяснить помутнение раствора?

❓ Какие свойства проявляет сера в каждом из этих соединений?

Во вторую пробирку добавьте 3–4 капли хлороводородной кислоты (2 М). Наблюдаются ли признаки реакции? В эту же пробирку внесите 1–2 капли раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до появления зеленой окраски, характерной для ионов Cr^{3+} .

❓ Почему помутнел раствор?

б) В пробирку внесите по 2–3 капли растворов сульфата марганца (II) и 2 н. азотной кислоты и один микрошпатель висмутата натрия $NaBiO_3$. Появление фиолетовой окраски раствора указывает на окисление иона Mn^{2+} висмутатом натрия в перманганат-ион.

в) В пробирку внесите 4–5 капель раствора оксосульфата титана (IV), 2–3 капли 2 М серной кислоты и кусочек цинка. Появление фиолетовой окраски указывает на восстановление титана (IV) до титана (III).

Напишите уравнения реакций, используя метод электронно-ионного баланса.

❓ Подтвердились ли сделанные ранее предположения проведенными опытами?

Окислительные и восстановительные свойства атомов элементов в промежуточных степенях окисления

Соединения серы (IV) в окислительно-восстановительных реакциях

Проведите реакции:



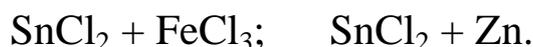
❓ Как изменилась окраска раствора в первой реакции? Почему помутнел раствор во втором опыте? Окислителем или вос-

становителем может являться в химических реакциях $K_2Cr_2O_7$? Na_2S ? Окислительные или восстановительные свойства проявляет Na_2SO_3 ?

Напишите уравнения проведенных реакций. Сделайте общий вывод об изменении окислительно-восстановительных свойств серы с изменением ее степени окисления.

Окислительные и восстановительные свойства соединений олова (II)

Проведите реакции:



 По каким признакам можно судить о взаимодействии реагентов? Как доказать появление ионов Fe^{2+} в первой реакционной системе? *Напишите уравнения реакций. Окислителем или восстановителем является ион Sn^{2+} в этих реакциях?*

Опыт 3. Значение среды в окислительно-восстановительных процессах

Изучите зависимость характера восстановления перманганата калия нитритом калия от рН среды.

В три пробирки внесите по 3–4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавьте 2–3 капли 2 М раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – такое же количество раствора щелочи. Во все три пробирки внесите по два микрошпателя кристаллического нитрита калия и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов. Через 3–4 мин отметьте изменение окраски раствора во всех трех случаях.

Напишите уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом калия в кислой, нейтральной и щелочной средах.

 Учтите, что соединения марганца в различных степенях его окисления имеют характерные окраски: ион MnO_4^- имеет фиолетовую окраску, ион MnO_4^{2-} – зеленую, ион Mn^{2+} – слабо-розовую, а при малой концентрации практически бесцветен. Дioxid марганца и его гидроксид являются труднорастворимыми веществами бурого цвета. В кислой среде могут выделяться газо-

образные оксиды азота, которые являются продуктами побочно протекающей реакции взаимодействия нитрита калия с серной кислотой.

 До какой степени окисления восстанавливается перманганат калия в растворах, имеющих $\text{pH} > 7$, $\text{pH} \approx 7$, $\text{pH} < 7$? Сколько эквивалентов вещества содержится в 1 моль KMnO_4 в каждом из этих случаев?

Опыт 4. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)

Реакция диспропорционирования сульфита натрия

В две пробирки поместите по 2–3 кристаллика сульфита натрия. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной. Вторую закрепите в штативе и нагревайте в течение 5–6 мин. Дайте пробирке остыть. В обе пробирки внесите по 5–6 капель дистиллированной воды, размешайте стеклянными палочками до растворения солей, находящихся в пробирках. Добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли раствора сульфата меди (II). Отметьте окраску осадков в обеих пробирках.

Как объяснить различные окраски? Черный осадок, полученный во второй пробирке, представляет собой сульфид меди. *Какой продукт прокаливания сульфита натрия дал с сульфатом меди этот осадок?*

 Напишите уравнение реакции разложения сульфита натрия, учитывая, что вторым продуктом прокаливания является сульфат натрия. Как изменялась степень окисления серы в данной реакции? Для каких степеней окисления серы возможны реакции диспропорционирования?

Реакция диспропорционирования брома

Внесите в пробирку 5–7 капель бромной воды и добавьте к ней по каплям 2 М раствор щелочи до обесцвечивания раствора.

 Напишите уравнение реакции, укажите, как изменяется степень окисления брома. Какие реакции называются реакциями диспропорционирования?

Влияние рН среды на смещение равновесия в реакциях диспропорционирования

Поместите в пробирку небольшой кристаллик йода и 8–10 капель 2 н. раствора щелочи. Перемешайте содержимое пробирки до полного растворения йода. К образовавшемуся бесцветному раствору прибавьте 10–14 капель 2 М раствора серной кислоты до появления бурой окраски раствора. Пользуясь раствором крахмала, докажите, что бурая окраска вызвана обратным процессом образования свободного йода.

Напишите сокращённое ионное уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции и объясните появление свободного йода при подкислении раствора.

Опыт 5. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Разложение нитрата меди

Нагрейте в пробирке несколько кристалликов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Наблюдайте изменение цвета взятой соли и выделение газов.

 Напишите уравнение реакции разложения нитрата меди. Составьте схему перехода электронов.

Разложение дихромата аммония

В фарфоровую чашечку поместите горкой несколько микрошпателей кристаллического дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В вершину горки вставьте маленький кусочек ленты магния и зажгите ее. Через несколько секунд наблюдается бурное разложение соли.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что зеленые окатыши представляют собой оксид хрома (III). Кроме него образуются азот и пары воды. Атомы какого элемента являлись окислителями? Восстановителями? Как изменялась их степень окисления?

Опыт 6. Окислительно-восстановительные реакции с участием органических веществ

Восстановление дихромата калия спиртом

В пробирку с раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (5–6 капель) внесите 2–3 капли концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/мл и 4–5 капель этилового спирта C_2H_5OH . Отметьте изменение цвета раствора и появление специфического «яблочного» запаха, присущего уксусному альдегиду.

 Напишите уравнение реакции, используя ионно-электронный метод расстановки коэффициентов.

Восстановление аммиачного раствора нитрата серебра формальдегидом

Нагрейте в маленьком стакане 25–50 мл воды до кипения. Внесите в пробирку 4–5 капель раствора нитрата серебра и прибавьте 3–5 капель 2 н. раствора аммиака, встряхивая пробирку после прибавления каждой капли до растворения выпавшего осадка Ag_2O (избытка NH_3 избегать!). К полученному прозрачному раствору прибавьте 10 % раствора формальдегида в объеме, равном суммарному объему нитрата серебра и раствора аммиака, находящихся в пробирке. Перемешайте раствор и поставьте пробирку в стакан с горячей водой. Через 2–3 мин выньте пробирку из стакана, вылейте из нее раствор и ополосните водой из промывалки. Отметьте на внутренних стенках пробирки, соприкасавшихся с раствором, образование серебряного зеркала.

Напишите уравнение реакции, считая, что формальдегид, взаимодействуя с оксидом серебра, окисляется с образованием соли муравьиной кислоты.

Восстановление перманганата калия щавелевой кислотой

Внесите в пробирку по 5–6 капель раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 2 М раствора хлороводородной кислоты. Подогрейте раствор до 70–80 °С, опустив пробирку на 4–5 мин в стакан с горячей водой. Выньте пробирку и прибавьте несколько капель раствора перманганата калия, встряхивая раствор после добавления каждой капли. Наблюдайте обесцвечивание перманганата калия, обусловленное восстановлением его до марганца (II), а также выделение диоксида углерода, до которого окисляется щавелевая кислота. Напишите уравнение реакции.

Электрохимические процессы

(опыты выполняются группами студентов)

Опыт 1. Изготовление гальванического элемента и измерение его ЭДС

Соберите гальванический элемент по схеме



Для этого возьмите два стеклянных стаканчика и налейте в каждый из них по 10–20 мл 1 М раствора соли. В растворы солей опустите пластины соответствующих металлов (цинк в раствор сульфата цинка, медь в раствор сульфата меди). Полуэлементы соедините солевым мостиком. Электроды соедините с помощью проводников с высокоомным милливольтметром и измерьте ЭДС гальванического элемента после установления стационарного значения напряжения на шкале прибора.

 Сравните опытные данные с теоретически вычисленными. Определите процент ошибки. По найденному значению ЭДС гальванического элемента рассчитайте изменение энергии Гиббса, протекающей в нём окислительно-восстановительной реакции.

Опыт 2. Исследование зависимости ЭДС гальванического элемента от концентрации соли

Работа проводится с гальваническим элементом



В стакан налейте 10–20 мл 1 М раствора CuSO_4 , концентрация которого в ходе измерений не изменяется. В остальные стаканы налейте растворы ZnSO_4 в порядке возрастания концентрации (0,001, 0,01, 0,1 и 1 М). В раствор CuSO_4 опустите медный электрод; цинковый электрод опустите в раствор ZnSO_4 наименьшей концентрации. Полуэлементы соедините солевым мостиком и измерьте ЭДС гальванического элемента с помощью высокоомного милливольтметра. Не отключая милливольтметра, перенесите цинковый электрод и соответствующий конец солевого мостика в более концентрированный раствор ZnSO_4 и снова измерьте ЭДС элемента. По окончании всех измерений прибор отключите, солевой мостик поместите в раствор нитрата калия, ополосните и высушите металлические электроды.

! Для каждого экспериментально найденного значения ЭДС рассчитайте значения изменения энергии Гиббса, а по формуле Нернста вычислите $E^\circ_{\text{эксп}}$. Найденное среднее значение $(E^\circ_{\text{эксп}})_{\text{ср}}$ сопоставьте со значением $E^\circ_{\text{табл}}$, рассчитанным по таблице стандартных электродных потенциалов.

! Результаты измерений и рассчитанные данные запишите в таблицу.

Т, К	$C_{\text{Zn}^{2+}}$, моль/л	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, моль/л	Е, В	ΔG , Дж	$E^\circ_{\text{эксп}}$, В	$(E^\circ_{\text{эксп}})_{\text{ср}}$ В	$E^\circ_{\text{табл}}$	П, %
	0,001	1						
	0,01							
	0,1							
	1							

! Постройте график зависимости ЭДС от логарифма концентраций ионов цинка и сделайте заключение о соответствии наблюдаемой экспериментально зависимости уравнению Нернста.

? Какой из факторов – природа металла или концентрация его ионов в растворе – в большей мере определяет значение электродного потенциала металла и, следовательно, ЭДС гальваниче-

ского элемента. Аналогично можно изучить концентрационную зависимость ЭДС гальванических элементов, составленных из других электродов (Pb, Ni, Ag, Cd). Сочетание электродов и концентрацию раствора указывает преподаватель.

Опыт 3. Определение произведения растворимости и термодинамических характеристик процесса растворения малорастворимых соединений

Целью опыта является определение концентрации насыщенного раствора малорастворимого соединения путем измерения ЭДС гальванического элемента и расчет по этим данным произведения растворимости.

В один стаканчик налейте 10–20 мл насыщенного раствора хлорида свинца, в другой – 10–20 мл 0,1 М раствора нитрата свинца. В растворы солей опустите свинцовые электроды. Полуэлементы соедините солевым мостиком и измерьте ЭДС гальванического элемента.

По полученным данным, используя уравнение Нернста, рассчитайте концентрацию насыщенного раствора хлорида свинца, произведение растворимости этого соединения и изменение энергии Гиббса в процессе растворения:

$$\Delta G^{\circ}_T = - 19,15 T \lg \text{ПР}.$$

Измерив ЭДС при двух разных температурах, можно вычислить также изменение энтальпии и энтропии при растворении.

 Результаты измерений и рассчитанные данные представьте в табличной форме.

Опыт 4. Электролиз водного раствора сульфата натрия с нерастворимыми электродами

В опыте выясняют реакции, протекающие на нерастворимых электродах при прохождении постоянного тока через раствор Na_2SO_4 , и определяют количество прошедшего электричества.

Для определения количества электричества используют как метод прямого определения тока и времени электролиза, так и газометрический метод.

Газометрический метод основан на определении объёма вы-

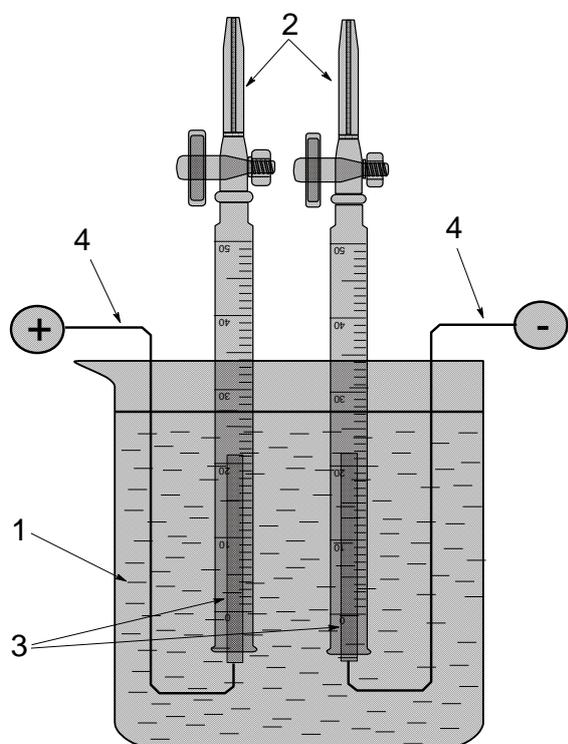


Рис. 34. Схема прибора для электролиза водных растворов электролитов с измерением количества выделяющихся газов: 1 – раствор электролита; 2 – бюретки; 3 – электроды; 4 – проводники первого рода

делившихся при электролизе газов. Электролиз проводят в электролизёре (рис. 34). Он представляет собой стакан, в который погружены две опрокинутые вверх дном градуированные пробирки (или бюретки 2). Внутрь пробирок введены нерастворимые электроды 3 (графитовые и т.п.).

Для проведения опыта получите у лаборанта электролизер, стакан и пробирки которого заполнены раствором сульфата натрия. К раствору сульфата натрия добавлен метиловый оранжевый.

Соедините электроды с источником постоянного тока и запишите время начала опыта. Наблюдайте изменение окраски индикатора. Отключите электролизер от источника тока, когда в пробирке с щелочным раствором соберётся не менее 4 мл газа. Запишите время окончания опыта. Определите объёмы газов, выделившихся на катоде и аноде.

Используя значения электродных потенциалов, поясните реакции, протекающие на электродах, и запишите их уравнения.

Приведите объём выделившихся газов к нормальным условиям.

Для приведения объёма выделившихся газов к нормальным условиям V_n необходимо учесть температуру и давление газа в

бюретке (или пробирке). Температуру газа и раствора в бюретке условно принимают равной температуре окружающего воздуха. Давление газа определяют по формуле

$$P = p_{\bar{o}} - p_{\text{H}_2\text{O}} - p_h,$$

где $p_{\bar{o}}$ – давление, определяемое по барометру, кПа; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара над раствором, кПа; p_h – поправка на гидростатическое давление столба жидкости в бюретке, кПа. Для упрощения пренебрегают растворением выделяющихся газов в растворе.

❗ По объёму выделившихся газов определите количество электричества, прошедшего через электроды, рассчитайте ток в цепи и массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе.

❓ Объясните, почему изменилась реакция среды у катода и анода. На основании уравнения Нернста и по изменению реакции среды объясните характер изменения потенциала катода и анода в процессе электролиза.

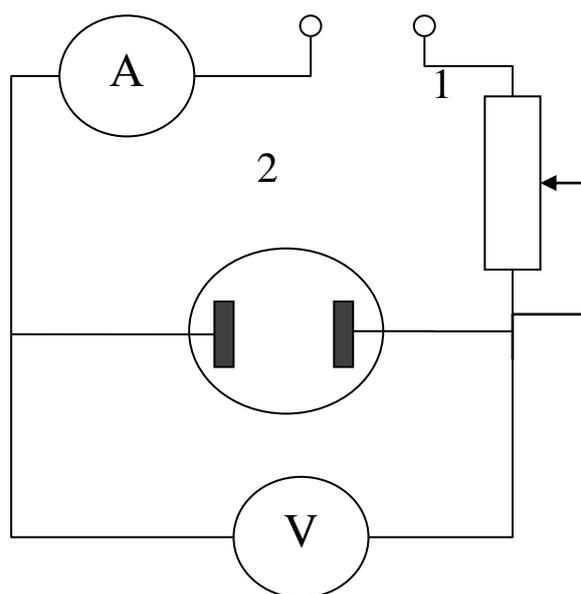


Рис. 35. Электрическая схема установки для изучения электролиза:

1 – магазин сопротивлений;
2 – электролизер

Опыт 5. Получение цинка электролизом

В лабораторный стакан залейте раствор состава: сульфат цинка 1 моль/л; серная кислота 1 моль/л.

В стакан опустите два графитовых электрода, укрепленных на крышке (диэлектрик) на расстоянии 0,5–1 см друг от друга. Предварительно определите массу катода. Подключите электро-

лизер к источнику постоянного тока (рис. 35). Электролиз проводите при плотности тока на электродах 500 А/м^2 в течение 20–30 мин. В процессе электролиза измерьте напряжение на электролизёре. Отключив электролизёр, удалите электрод из раствора, осушите его фильтровальной бумагой и определите его массу.

Используя электродные потенциалы, приведите обоснование электродных процессов и запишите уравнения.

Рассчитайте разность потенциалов цинкового и кислородного электродов и объясните причину отклонения напряжения от этой разности. Определите количество осажденного металла, количество израсходованного электричества и соответствующую ему теоретическую массу выделившегося цинка. Рассчитайте выход цинка по току. Определите расход энергии на выделение 1 кг цинка и укажите пути снижения расхода энергии.

Результаты измерений и рассчитанные данные представьте в табличной форме.

Опыт 6. Электролитическое рафинирование меди

В стакан налейте 1 М раствор серной кислоты и погрузите медный стержень, содержащий примеси других металлов (предположительно никель и серебро). Соедините медный электрод с положительным полюсом внешнего источника постоянного тока (рис. 35). В этот же стакан погрузите зачищенный и промытый графитовый стержень и соедините его с отрицательным полюсом источника постоянного тока. Медный и графитовый стержни должны быть закреплены на крышке стакана на расстоянии 0,5–1,0 см друг от друга. Электролиз проводите в течение 20–25 мин. при плотности тока $100\text{--}200 \text{ А/м}^2$. Запишите значение напряжения на электролизёре.

Рассчитайте потенциалы возможных равновесных электродных процессов и определите реакции, которые протекали на электродах. Объясните механизм электрохимического рафинирования (очистки) меди и причины расхождения между напряжением электролизёра и разностью равновесных потенциалов электродов. Рассчитайте расход энергии на получение 1 кг рафиниро-

ванной меди (при выходе по току 100 %) и укажите пути снижения расхода энергии.

Опыт 7. Коррозия металлов

Коррозия железа в контакте с углеродом

Заполните U-образную трубку на $\frac{1}{2}$ объёма 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой стальные и графитовые стержни. В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3–4 капли раствора соли $K_3[Fe(CN)_6]$, во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3–4 капли фенолфталеина.

Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение U_1 . Отключите вольтметр, замкните внешнюю цепь медным проводником и наблюдайте за работой элемента, а также изменением окраски раствора в катодном и анодном пространствах. Запишите уравнение анодного процесса и значение стандартного потенциала электрода. Объясните причину изменения окраски раствора у анода.

Рассчитайте потенциалы возможных катодных процессов с участием рН среды в начале опыта, принимая давление газов равным атмосферному.

Напишите уравнение процессов, протекающих на катоде, и объясните причину изменения окраски раствора у катода.

Запишите суммарное уравнение коррозионного процесса и схему коррозионного элемента.

Через 20–30 мин после начала опыта, не встряхивая электродов, вновь замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите новое показание прибора (U_2). Объясните причину уменьшения напряжения.

Не размыкая внешней цепи, добавьте в катодную зону несколько капель раствора пероксида водорода H_2O_2 . Запишите показания прибора (U_3). Объясните причину катодной деполяризации.

Влияние природы контактирующих металлов на скорость коррозии железа

В опыте изучается коррозия стали в паре с различными металлами. В первой части опыта железо находится в паре с никелем или медью, во второй части опыта – в паре со свинцом или кадмием.

В U-образную трубку залейте на $\frac{1}{2}$ объёма 0,1 М раствор серной кислоты. Металлические пластины тщательно зачистите наждачной бумагой и промойте водой. В одно колено трубки поместите стальную пластину, во второе – никелевую (или медную). С помощью милливольтметра определите напряжение элемента. Повторите опыт с кадмиевой или свинцовой пластинкой.

При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение реакции. Приведите схему коррозионного элемента.

Рассчитайте потенциал катодной реакции и объясните влияние природы использованных металлов на скорость коррозии и напряжение коррозионного элемента.

Пассивность металла

В опыте изучается поведение пассивного и активного металла в растворе хлорида натрия и в растворе кислоты. Для активации железа стальную пластинку обрабатывают 0,5 М раствором соляной кислоты, для пассивации – дымящей азотной кислотой.

Заполните U-образную стеклянную трубку 0,5 М раствором хлорида натрия. Зачистите наждачной бумагой и промойте водой графитовый и стальной стержни (пластинки). Затем стальной стержень погрузите на 2–3 мин в 0,5 М раствор соляной кислоты и промойте водой. В одно колено трубки поместите стальной стержень и добавьте 3–4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, во второе колено погрузите графитовый стержень и добавьте 3–4 капли фенолфталеина. Замкните внешнюю цепь через милливольтметр и запишите напряжение. Отключите милливольтметр, замкните внешнюю цепь медным проводником и наблюдайте за изменени-

ем окраски раствора в катодном и анодном пространствах вследствие работы элемента.

Вынув стальной стержень, промойте его водой, погрузите на 2–3 мин в дымящую азотную кислоту (плотность 1,5 г/см³) и промойте водой.



Обработка в кислоте проводится под тягой!

Вылейте раствор из U-образной трубки и замените его свежим раствором с такими же индикаторами, как и в первой части опыта. Погрузите стальной и графитовый стержни в трубку и повторите наблюдения.

При оформлении результатов опыта:

– запишите возможные анодные процессы на стальном стержне в U-образной трубке и причину изменения окраски раствора у анода;

– объясните разницу коррозионного поведения стального стержня в сосуде после обработки разбавленной соляной и концентрированной азотной кислотами;

– определите потенциалы возможных катодных процессов с учетом рН среды в начале опыта, принимая давление газов, равным атмосферному;

– запишите уравнения процессов, протекающих на катоде, и укажите причину изменения окраски раствора у катода;

– объясните разное поведение катода в паре с активированным и пассивированным железом;

– запишите суммарное уравнение коррозионного процесса и приведите схему коррозионного элемента;

– объясните причину различия напряжения элемента в первой и второй частях опыта.

Изучите поведение активного и пассивного железа в кислоте, оценив скорость коррозии по количеству выделяющихся пузырьков газа в единицу времени на поверхности стальной пластинки, погруженной в 0,1 М раствор серной кислоты до и после пассивации железа концентрированной азотной кислотой.

Напишите уравнения анодных и катодных реакций, протекающих при коррозии железа в серной кислоте. Объясните меха-

низм влияния обработки железа в концентрированной азотной кислоте на скорость коррозии железа.

Активирующее действие ионов хлора

В две пробирки налейте ($\frac{1}{2}$ объёма) раствор сульфата меди, подкисленный серной кислотой. В одну из пробирок добавьте хлорид натрия. Затем в обе пробирки поместите алюминиевую проволоку. Наблюдайте, в какой из пробирок интенсивнее выделяется газ.

Запишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов, приведите схему коррозионного элемента. Объясните механизм влияния ионов хлора на скорость реакции.

Опыт 8. Защита металлов от коррозии

Анодные и катодные защитные покрытия

В две пробирки налейте ($\frac{1}{2}$ объёма) воды и добавьте по 1–2 мл 1 М раствора серной кислоты и по 2–4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую – луженого железа. Через 5 мин отметьте изменение цвета раствора в пробирках.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов и приведите схемы работы коррозионных элементов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным и какое – катодным.

Вылейте растворы из пробирок, полоски оцинкованного и луженого железа хорошо промойте под краном проточной водой и сделайте опыт с раствором щелочи. Наблюдения запишите и объясните так же, как в случае с кислым раствором.

Оксидирование металлов

Электрохимическое оксидирование алюминия

Электрохимическое оксидирование алюминия заключается в его анодной обработке в растворе серной, фосфорной, хромовой или щавелевой кислот.

Реакция анодного окисления алюминия может быть представлена уравнением



Так как оксид алюминия является диэлектриком, то образование его сплошной плёнки на аноде должно привести к прекращению процесса оксидирования. Однако благодаря пористой структуре образующегося оксида можно получить достаточно толстый слой оксида (500 мкм). При обработке анодированных образцов в растворах хроматов, дихроматов или других пассиваторов происходит адсорбция последних, гидратация пленки и закрытие пор, поэтому такая обработка улучшает коррозионную стойкость алюминия. Если в раствор для обработки ввести краситель, то оксидный слой можно окрасить.

В электролизёр налейте 2 М раствор серной кислоты. Алюминиевую пластинку или деталь обезжирьте в ацетоне или другом органическом растворителе и промойте водой. Алюминиевую пластинку используйте в качестве анода, а в качестве катода – свинец. Погрузите электроды в раствор серной кислоты на 5–7 мин. и подключите электролизёр к источнику постоянного тока. Пропускайте ток при анодной плотности 100–200 А/м². Через 20 мин отключите электролизер от источника тока, снимите алюминиевую пластинку, промойте водой и опишите её внешний вид. Приготовьте раствор анилинового красителя (1%). Опустите оксидированную пластинку в приготовленный раствор на 5–10 мин, после чего промойте водой и высушите фильтровальной бумагой.

Сравните коррозионную стойкость алюминия, анодированного без пропитки, анодированного с пропиткой красителем и необработанного, погружая их в раствор CuSO₄, подкисленный серной кислотой и содержащий хлорид натрия.

При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодных и катодных процессов, происходящих в электролизере; опишите свойства оксидной пленки алюминия; объясните, как и почему изменились коррозионные свойства алюминия в результате обработки.

Оксидирование магния и его сплавов

Химическое оксидирование магния и его сплавов осуществляется при обработке поверхности металла окислителями, в результате которой образуется оксид магния. В качестве окислителей используют:

- а) оксид хрома CrO_3 200 г/л, температура обработки 50–60°C;
- б) дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30–50 г/л, квасцы алюмокалиевые $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 12 г/л, уксусная кислота CH_3COOH (60 %) 5–8 мл/л, pH раствора 3,5; температура 20–30 °C.

В стакан на 250 мл залейте раствор для оксидирования. В случае применения первого раствора нагрейте стакан с раствором на водяной бане до 50–60°C. Магниевую пластинку обезжирьте и промойте водой. Загрузите магниевый образец в стакан с раствором окислителя на 10 мин. Затем промойте водой и опишите внешний вид образца.

Сравните коррозионную стойкость оксидированного и необработанного магния, опустив его в раствор CuSO_4 , подкисленный серной кислотой и содержащий хлорид натрия.

 Как и почему изменились коррозионные свойства магния в результате обработки?

Катодная защита металла

В два небольших стеклянных стакана налейте (1/2 объема) 0,5 М раствор хлорида натрия и добавьте по 3–5 капель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В один стакан поместите зачищенный и промытый железный стержень; в другой – такой же железный стержень, закрепленный в панельке вместе с угольным стержнем. Железный электрод соедините с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а угольный – с положительным. Объясни-

те результаты наблюдений. Запишите уравнения анодного и катодного процессов.

Протекторная защита металла

В две пробирки налейте (1/2 объёма) 0,4 М раствора уксусной кислоты и добавьте в каждую несколько капель раствора иодида калия. В одну пробирку поместите полоску свинца, в другую – такую же полоску свинца, но в контакте с цинком. Наблюдайте, в какой из пробирок быстрее появится желтое окрашивание. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения анодного и катодного процессов и приведите схемы коррозионных элементов.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ЗАДАЧИ

1. Используя значения потенциалов окислительно-восстановительных пар:



напишите уравнения самопроизвольно протекающих реакций. Дайте качественную оценку скоростей реакций.

Экспериментально изучите влияние концентрации иодид-ионов на скорость реакций. Предложите эксперимент для изучения зависимости скорости реакции от концентрации $S_2O_8^{2-}$ при постоянной концентрации I^- и проведите его. Обсудите полученные результаты. С помощью графических зависимостей (скорость реакции – концентрация ионов) рассчитайте константу скорости изучаемой реакции.

2. Изучение скорости реакции окисления сульфита иодатом в кислой среде.

3. Изучение влияния состава металла на скорость коррозии.

4. Электрохимическое оксидирование алюминия в различных средах и изучение его коррозионной стойкости.

5. В аналитической химии широко используется реакция окисления оксалат-иона перманганатом калия в кислой среде.

Изучите влияние различных факторов на скорость реакции. На основании проведенных опытов предложите механизм реакции и правильный аналитический метод определения содержания оксалата путем перманганатометрического титрования.

6. Подготовьте литературный обзор по теме «Топливные элементы. Проблемы и перспективы их создания и применения».

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Металлический хром внесли в раствор соли железа (Ш). Что должно произойти?

2. Определите, в какую сторону должен идти процесс в стандартном кислом растворе, содержащем: а) HI, I₂, FeCl₂, FeCl₃; б) FeCl₂, FeCl₃, CeCl₃, CeCl₄; в) CeCl₃, CeCl₄, H₂SO₄, H₂SO₃.

3. Определите, в какую сторону должен идти процесс в стандартном щелочном растворе, содержащем: а) Na₂S, Na₂SO₃, NaNO₃, NaNO₂; б) KBr, KBrO₃, KI, KIO₃; в) KMnO₄, MnO₂, KAsO₂, KAsO₃.

4. Для полного обесцвечивания 40 мл 0,02 М раствора KMnO₄ (в сернокислотной среде) потребовался равный объём раствора H₂O₂ и при этом выделилось 44,8 мл кислорода (условия нормальные). Какой объём этого раствора пероксида водорода потребуется для реакции с 25 мл 0,2 М раствора иодида калия?

5. Изучите зависимость электродного потенциала системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $E_0 = 1,33 \text{ В}$ от концентраций входящих в неё веществ. Выведите формулу зависимости. Рассчитайте потенциал при одной из следующих концентраций ионов: а) Cr₂O₇²⁻, б) H⁺, в) Cr³⁺. Изменяется концентрация только одного из указанных ионов, концентрации остальных ионов стандартные (1 моль/л).

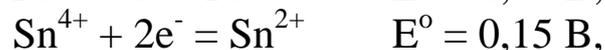
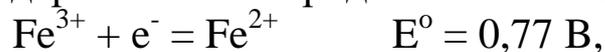
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c, моль/л	0,5	0.1	0,05	0,01	0,005	0,001	0,0005	0,0001	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵

Постройте график зависимости E от концентрации одного из компонентов системы при сохранении других концентраций стандартными. Как изменяется потенциал системы при измене-

нии концентрации в 10, 100 или 1000 раз? Может ли данная система существовать при $pH > 7$?

6. Изучите реакцию $2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$:

а) определите возможность прохождения реакции, воспользовавшись стандартными электродными потенциалами:



б) рассчитайте ЭДС реакции, ΔG° и константу равновесия;

в) как влияет температура на ЭДС, ΔG° и константу равновесия?

г) для ответа на те же вопросы воспользуйтесь термодинамическими характеристиками ионов;

д) рассчитайте ЭДС реакции при различных концентрациях ионов а) Fe^{2+} , б) Fe^{3+} , в) Sn^{2+} , г) Sn^{4+} :

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
с, моль/л	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5

Сформулируйте выводы о влиянии концентраций компонентов на ЭДС реакции;

е) изучение зависимости скорости реакции от концентраций исходных веществ показало, что при увеличении концентрации Fe^{3+} в 2 раза скорость возросла в 4 раза, при увеличении концентрации Sn^{2+} в 2 раза скорость возросла в 2 раза. Составьте кинетическое уравнение реакции и предскажите, как изменится скорость реакции при разбавлении раствора водой в n раз:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n , раз	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2

Эта реакция, несмотря на простое уравнение реакции, протекает сравнительно медленно. Как вы думаете, почему? Предложите способы ускорения реакции.

7. Соберите гальваническую цепь из двух электродов: один – серебряная проволока, погруженная в насыщенный раствор бромида серебра, другой – серебряная проволока в 0,1 М растворе нитрата серебра. ЭДС такой цепи равна 0,292 В. Вычислите концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе хлорида

серебра, растворимость и произведение растворимости хлорида серебра.

8. Обсудите электролиз каждого из следующих растворов:

Электролит	Катод	Анод
Хлорид натрия	Углерод	Углерод
Гидроксид натрия	Углерод	Углерод
Серная кислота	Платина	Серебро
Сульфат меди	Медь	Медь

Напишите уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде. Оцените минимально необходимое для разложения электролита напряжение. Почему наблюдается отклонение ЭДС от равновесных значений? Как следует поступить в случае кислородсодержащих анионов?

9. Через расплавленный оксид алюминия пропускали ток силой 3,21 А в течение 10 мин. Объем газообразного кислорода, собранного на аноде, составил 112 мл при нормальных условиях:

а) вычислите массу алюминия, выделившегося на катоде, а также заряд 1 моля электронов (постоянную Фарадея);

б) при пропускании такого же количества электричества через расплавленный хлорид некоторого металла М (относительная атомная масса 137,3) масса полученного металла М составила 1,373 г. Вычислите заряд катиона M^{x+} ;

в) Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Вычислите значение постоянной Авогадро (N_A).

9. Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия в атмосфере промышленного района (влажный воздух содержит CO_2 , H_2S , SO_2 и др.)? Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента.

10. При работе гальванического элемента



образовавшегося при коррозии алюминия, который находится в контакте с хромом, за 1 мин 20 с его работы на хромовом катоде восстановилось 0,034 л кислорода. Определите, как уменьшилась при этом масса алюминиевого электрода и чему равна сила тока, протекшего во внешней цепи гальванического элемента.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы. Изучение явления комплексообразования и свойств комплексных соединений.

ЗАДАЧИ

Изучить: 1) условия получения и разрушения комплексных соединений; 2) поведение комплексных соединений в реакциях замещения, лигандного обмена, окислительно-восстановительных процессах.

Научиться применять современные подходы: метод валентных связей, теорию кристаллического поля, метод молекулярных орбиталей для описания химических связей между комплексообразователем и лигандами и интерпретации свойств и структуры комплексных соединений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Координационная теория Вернера. Понятия: центральный атом, лиганды, внешняя и внутренняя сферы комплекса, координационное число, дентатность лиганда. Номенклатура комплексных соединений, изомерия комплексных соединений.

Строение комплексных соединений с позиций метода ВС. Гибридизация орбиталей при образовании октаэдрических, тетраэдрических и квадратных комплексов. Спинсвязанные и спинсвободные, внутри- и внешнеорбитальные комплексы, недостатки метода ВС.

Теория кристаллического поля (ТКП). Объяснение устойчивости комплексов. Расщепление d-орбиталей центрального атома в кристаллическом поле октаэдрического, тетраэдрического, тетрагонально-бипирамидального и квадратного комплексов. Низко- и высокоспиновые комплексы. Связь энергии расщепления с окраской комплекса, спектрохимический ряд лигандов. Энергия стабилизации кристаллического поля (ЭСКП). Расчет ЭСКП для октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Понятие об эффекте Яна-Теллера.

Применение метода МО к координационным соединениям – теория поля лигандов (ТПЛ). Построение энергетических диа-

грамм МО для октаэдрических комплексов без учета и с учетом и π -перекрывания. Сравнение различных методов описания строения комплексных соединений.

Дайте определения следующих понятий: комплексное соединение, комплексообразователь, лиганд, координационное число комплексообразователя, комплексный ион, дентатность лиганда, внешняя сфера комплексного соединения, внутренняя сфера комплексного соединения, высокоспиновый комплекс, низкоспиновый комплекс, спектрохимический ряд лигандов, энергия расщепления, энергия стабилизации полем лигандов, многоядерные комплексные соединения, кластерные соединения, константа образования комплекса, константа нестойкости комплексного соединения.

Сформулируйте основные положения: теории Вернера; номенклатурные правила, определяющие названия комплексных соединений; теорий химической связи в комплексных соединениях: а) по методу валентных связей; б) с точки зрения теории кристаллического поля; в) согласно методу молекулярных орбиталей (теории поля лигандов).

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Описание состава комплексного соединения.
2. Составление формул комплексных соединений по их названиям и составление названий по формулам.
3. Определение заряда комплексообразователя, величины и знака заряда комплексного иона.
4. Получение комплексных соединений с помощью реакций замещения лиганда во внутренней сфере.
5. Получение комплексных соединений с помощью окислительно-восстановительных реакций.
6. Получение комплексных соединений с помощью реакций, использующих эффект транс-влияния лигандов.
7. Установление координационной формулы комплексной соли по реакциям, характерным для ионов внешней сферы.
8. Вычисление равновесных концентраций в растворах, содержащих комплексные соединения. Оценка относительной устойчивости комплексов.

9. Определение возможности диссоциации комплексного иона по величине изменения энергии Гиббса процесса диссоциации.

10. Расчеты окислительно-восстановительных переходов с участием комплексных соединений.

11. Описание комплексных соединений по методу валентных связей в соответствии с теорией кристаллического поля и на основании теории поля лигандов. Объяснение пространственной структуры, магнитных свойств комплексных соединений, предсказание их реакционной способности, интерпретация спектроскопических свойств, оценка энергии стабилизации кристаллическим полем, оценка возможности проявления в комплексах эффекта Яна-Теллера.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Являются ли идентичными термины «комплексное соединение» и «координационное соединение». В чем заключается главное различие между комплексными соединениями и двойными солями?

2. Как можно объяснить образование связей между комплексообразователем и лигандами с позиций взаимодействия кислоты и основания Льюиса? Могут ли в координационную сферу одного и того же атома комплексообразователя входить в качестве лигандов нейтральные молекулы и анионы одновременно?

3. Какая существует взаимосвязь между величиной координационного числа и геометрической формой комплексов? Проявляется ли какая-либо роль электронной конфигурации ионов комплексообразователей в отношении предпочтения ими лигандов определенных видов?

4. В чем заключается различие между монодентатными и полидентатными лигандами. Какие лиганды называют хелатными?

5. Какие особенности состава и строения характерны для многоядерных комплексов? Какие виды лигандов могут выступать в многоядерных комплексах в качестве мостиковых групп?

6. Охарактеризуйте изополи- и гетерополисоединения как особые группы комплексных соединений. В чем сходство и в чем

различие между этими группами соединений? Как можно представить строение изополисоединений в виде объединения координационных полиэдров? Каково строение гетерополисоединений?

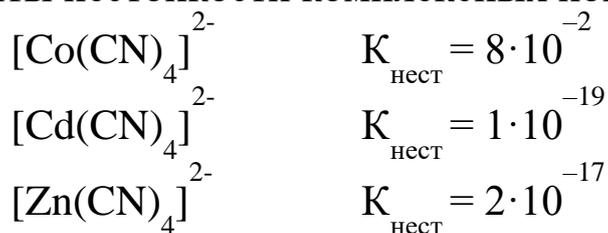
7. Назовите основные составные части данных комплексных соединений, приведите их названия, классифицируйте по трём-четырёх признакам: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$, $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^-$. Проанализируйте номенклатурные правила, позволяющие формулировать названия комплексных соединений.

8. Какие константы равновесия используются в качестве количественных характеристик устойчивости комплексных соединений? Какое соотношение выполняется между ступенчатыми константами образования комплекса и его общей константой образования? Как природа комплексообразователя и лигандов влияет на величину константы образования комплексного соединения?

9. Что характеризует константа нестойкости комплексного соединения и как от её величины перейти к константе образования комплексного соединения или обратно?

10. Для комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражение константы нестойкости.

11. Константы нестойкости комплексных ионов равны:



В растворе какого вещества концентрация ионов CN^- наибольшая?

12. Известно, что из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ только 2/3 хлора. Исходя из этого, напишите координационные формулы обоих соединений и уравнения их диссоциации.

13. Какое основание является более сильным: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$? Какая кислота сильнее: HCN или $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$? Дайте обоснованный ответ.

14. Чем объяснить, что раствор CdCl_2 при действии щелочи дает осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а раствор $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ осадка не образует?

15. Что происходит при действии раствора аммиака на $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Рассчитайте и сравните концентрации ионов Cu^{2+} в насыщенном растворе $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{П}}=2 \cdot 10^{-20}$) и в 0,1М растворе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{H}}=9,3 \cdot 10^{-13}$), содержащем 0,2 моль/л избыточного NH_3 .

16. Проанализируйте изомерию комплексных соединений. Чем различаются между собой структурная изомерия и стереоизомерия? Дайте определение и приведите примеры для следующих видов структурной изомерии: ионизационной, гидратной, связевой, полимеризационной и координационной, а также стереоизомерии геометрической и оптической.

17. Как можно представить образование координационных связей с позиций метода валентных связей? Какая взаимосвязь существует между геометрическими формами комплексных ионов и типами гибридизации орбиталей? Какие комплексы относят к высокоспиновым, а какие – к низкоспиновым? На чем основана методика прогноза парамагнитных и диамагнитных свойств комплексов?

18. Каковы основные положения теории кристаллического поля? Каким образом происходит расщепление d-орбиталей в октаэдрических, тетраэдрических и плоскоквадратных комплексах? Как влияет природа ионов комплексообразователей и лигандов на энергию расщепления Δ_o (Δ_t)? Какова методика применения теории кристаллического поля для оценки магнитных свойств комплексов? Что характеризует энергия стабилизации комплексов полем лигандов и как оценить её величину, если известна электронная конфигурация иона комплексообразователя?

19. В чем заключается эффект Яна-Теллера? При каких электронных конфигурациях он проявляется? В каких случаях и почему на возможность реализации эффекта Яна-Теллера оказывает влияние сила поля лигандов? Почему несимметричное заполнение электронами t_{2g} -орбитали не приводит к существенному

искажению координационных октаэдров? Перечислите электронные конфигурации ионов комплексообразователей (с указанием силы поля лигандов), при которых эффект Яна-Теллера не проявляется.

20. Примените метод молекулярных орбиталей (ММО) для описания химических связей между комплексообразователем и лигандами. Какие атомные орбитали (АО) участвуют в формировании сигма- и π -связей? Как можно определить число связывающих, разрыхляющих и несвязывающих молекулярных орбиталей (МО), которые могут сформироваться при образовании комплекса? Как учитывают вклад АО многоатомных лигандов в образование МО комплекса? Что представляет собой базовая диаграмма МО для октаэдрических комплексов типа ML^{n+}_6 и как она отражает расщепление орбиталей в соответствии с электронной конфигурацией $t_{2g}e_g$ и энергию расщепления Δ_o ? Как и каким образом влияют на величину Δ_o π -донорные и π -акцепторные лиганды? Как ММО объясняет положение лигандов в ряду, отражающем относительную силу поля лигандов?

Получение комплексных соединений

Общие указания. Уравнения реакций, протекающих в водных растворах, должны быть написаны в ионной и молекулярной формах, комплексные соединения должны быть названы в соответствии с систематической номенклатурой. Геометрию, магнитные свойства, окраску комплексных соединений необходимо объяснять на основе изученных теорий химической связи.

Катионные комплексы

Опыт 1. Комплексное основание никеля

Получите осадок гидроксида никеля(II), внося в пробирку 3–4 капли раствора сульфата никеля и такой же объем раствора едкого натра. Полоской фильтровальной бумаги удалите жидкую фазу. К осадку добавьте 5–6 капель 25% раствора аммиака.

❓ Что происходит? Сравните окраску ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Напишите уравнения реакций: образования гидроксида никеля (II), взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести).

❓ Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ обоснуйте.

Самостоятельно получите комплексные основания других металлов и объясните их свойства.

Опыт 2. Получение и исследование сульфата тетраамминмеди (II)

Поместите в две пробирки по 10 капель 0,5 М раствора сульфата меди и добавьте в одну из них 2 капли хлорида бария. На присутствие какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку внесите кусочек гранулированного олова и наблюдайте выделение на его поверхности красноватого налета меди.

Получите комплексное соединение меди, для чего поместите в пробирку 15–16 капель раствора сульфата меди и по каплям добавляйте 25 % раствор аммиака. Наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка основного сульфата меди и изменение цвета раствора при образовании комплексного сульфата тетраамминмеди (II). Полученный раствор разделите в две пробирки и проведите те же два опыта, которые были проделаны с раствором медного купороса.

❓ Выпадает ли осадок при добавлении хлорида бария? Выделяется ли медь на грануле олова? Есть ли различие в поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву?

Учитывая, что данные по молярной электропроводности раствора комплексного соединения указывают на диссоциацию

его на 2 иона, напишите его координационную формулу и уравнение электролитической диссоциации.

Сравните устойчивость комплексных ионов при взаимодействии $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с цинком; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с магнием. По данным эксперимента сделайте вывод об устойчивости и реакционной способности комплексов.

Анионные комплексы

Опыт 3. Получение тетраиодовисмутата (III) калия

В пробирку к 3—4 каплям раствора нитрата висмута прибавляйте по каплям раствор иодида калия до выпадения темно-бурого осадка иодида висмута. Растворите этот осадок в избытке раствора иодида калия.

 Каков цвет полученного раствора? Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов K^+ , I^- , Bi^{3+} ? Какой из этих ионов может быть комплексообразователем? С какими лигандами он мог образовать в данном растворе сложный ион? Дайте мотивированный ответ.

Зная, что состав полученного соединения выражается эмпирической формулой $\text{KI} \cdot \text{BiI}_3$, напишите его координационную формулу и выражение для полных констант устойчивости и нестойкости комплексного иона.

 Напишите уравнения реакций: образования иодида висмута, взаимодействия иодида висмута с избытком иодида калия, уравнение электролитической диссоциации полученного комплексного соединения.

Опыт 4. Получение гидроксокомплексов

В три пробирки поместите отдельно растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия и в каждую из них добавляйте по каплям раствор щелочи. Наблюдайте вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щелочи.

 Напишите уравнения проделанных реакций, учитывая, что образуются растворимые гидроксокомплексы, содержащие

ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Напишите выражения для полных констант устойчивости комплексов.

Внутрикомплексные соединения

Опыт 5. Получение нейтральных комплексов железа(III)

В 3 пробирки внесите по 3 капли раствора хлорида железа (III). Одну оставьте в качестве контрольной. В две другие добавьте по 3 капли раствора щелочи. К образовавшемуся осадку в одну из них добавьте 12–15 капель 2 М щавелевой кислоты COOH-COOH , в другую – столько же 2 М лимонной (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновой) кислоты $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$. В обе пробирки и в контрольную внесите по 1–2 капли 0,01 М раствора роданида калия, который образует с ионами Fe^{3+} ярко окрашенный роданид железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

? Во всех ли пробирках наблюдается окрашивание?

При растворении гидроксида железа (III) в щавелевой и лимонной кислотах образуются внутрикомплексные соединения, в которых карбоксильные группы кислот присоединяются к комплексообразователю. Для оксалатного комплекса структурная формула представлена на рис. 36.

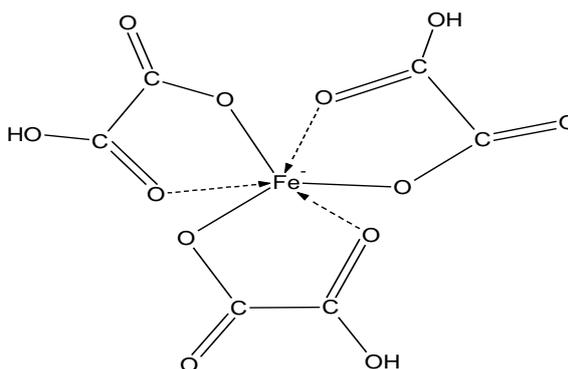


Рис. 36. Структура оксалатного комплекса железа (III)

! Напишите аналогично формулу лимоннокислого (цитратного) комплекса. Назовите соединения как обычные соли и как нейтральные комплексы.

Комплексные соединения в реакциях обмена

Опыт 6. Взаимодействие гексацианоферрата(II) калия с солями меди и цинка

В две пробирки внесите по 4–5 капель раствора комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. В одну из пробирок добавьте такой же объём раствора сульфата меди(II), во вторую – раствор сульфата цинка.

! Отметьте цвет образовавшихся осадков. Напишите уравнения реакций. Используя справочные данные, докажите, что в данных реакциях комплексные ионы не разрушились.

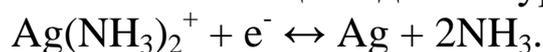
Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях

Опыт 7. Восстановление серебра из его комплексного соединения

Добавьте в пробирку к 5–6 каплям раствора нитрата серебра раствор хлорида натрия. Полученный осадок растворите в 25 %-м растворе аммиака. Опустите в раствор кусочек гранулированного цинка.

? Что наблюдается? Напишите уравнения: получения осадка хлорида серебра, его растворения в аммиаке с образованием комплекса серебра и взаимодействия полученного комплексного соединения с цинком. Какой ион является окислителем в последней реакции?

! Напишите уравнение электролитической диссоциации комплексного иона и ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции:



Опыт 8. Восстановление гексацианоферрата (III) калия

В пробирку внесите 8–10 капель 0,1 М раствора иодида калия, 6–8 капель 2 М раствора соляной кислоты и 5–6 капель бензола. Отметьте, что бензол остается бесцветным. Добавьте один микрошпатель кристаллов комплексной соли железа $K_3[Fe(CN)_6]$

и перемешайте раствор стеклянной палочкой. По изменению окраски бензола убедитесь в выделении свободного йода. Напишите уравнение реакции взаимодействия гексацианоферрата (III) калия с иодидом калия, учитывая, что $K_3[Fe(CN)_6]$ переходит при этом в $K_4[Fe(CN)_6]$. Укажите окислитель и восстановитель. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции: $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$.

Опыт 9. Окисление гексацианоферрата (II) калия

Поместите в пробирку 4–5 капель раствора перманганата калия, подкислите 2 М серной кислотой и добавьте по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора.

 Напишите уравнение реакции, учитывая, что комплекс железа (II) переходит в комплекс железа (III) с тем же координационным числом, а перманганат калия в кислой среде восстанавливается до сульфата марганца.

Устойчивость комплексных ионов. Разрушение комплексов

Опыт 10. Разрушение комплекса при разбавлении раствора

Внесите в пробирку 2 капли раствора нитрата серебра и добавляйте 0,1 М раствор иодида калия по каплям, встряхивая пробирку после каждого добавления.

 Почему растворяется выпавший вначале осадок иодида серебра? К получившемуся раствору добавьте 4–5 капель воды. Что наблюдается?

 Опишите наблюдаемые процессы. Напишите уравнения реакций: образования иодида серебра, его перехода в комплексное соединение, диссоциации комплексного иона, выражение константы нестойкости. Какое влияние оказывает разбавление раствора на диссоциацию комплексного иона?

Опыт 11. Сравнительная устойчивость роданидного комплекса кобальта в воде и в спирте

Получите в пробирке тетрароданокобальтат (II) аммония, добавляя к 2–3 каплям насыщенного раствора хлорида кобальта(II) 8–10 капель насыщенного раствора роданида калия. Наблюдайте появление лиловой окраски комплексного соединения. Разделите раствор на 2 пробирки; в одну из них добавьте амилловый спирт, в другую – 10 капель воды. Как изменяется окраска в каждой пробирке?

! Напишите уравнения реакций: образования комплексного соединения, его электролитической диссоциации и разложения комплексного иона. Напишите выражения для констант устойчивости и нестойкости комплексного иона.

? В воде или в спирте диссоциация комплексного иона протекает полнее? Чем это объясняется?

Опыт 12. Влияние электронной конфигурации комплексообразователя на окраску комплекса

В сильно подкисленный раствор соединения титана (IV) внесите гранулу цинка. Объясните изменение окраски раствора, имея в виду, что соединение титана (IV) превращается в соединение титана (III).

Постройте энергетическую диаграмму орбиталей иона Ti^{3+} для комплекса $Ti(H_2O)_6^{3+}$. На какую орбиталь возможен переход электрона? Рассчитайте длину волны поглощаемого света, если электронный переход отвечает поглощению энергии $\Delta=2,48$ эВ.

Опыт 13. Разрушение комплекса при осаждении комплексообразователя

В две пробирки с раствором сульфата меди добавьте: в одну раствор оксалата аммония, в другую – сульфида натрия. Напишите уравнения реакций и отметьте цвета выпавших осадков. В двух других пробирках получите комплексное соединение меди, добавив к 4–5 каплям 1 н. раствора $CuSO_4$ раствор аммиака до растворения выпадающего вначале осадка основной соли меди. Отметьте

те цвет полученного комплексного соединения. Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с аммиаком, учитывая, что координационное число меди по отношению к аммиаку равно четырем. Испытайте действие растворов оксалата аммония и сульфида аммония на полученный раствор комплексной соли меди.

❓ От действия какого реактива выпадает осадок? На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление этого осадка?

Добавьте в пробирку, где выпал осадок, еще 6–7 капель того же реактива. Для ускорения коагуляции поместите пробирку в водяную баню, нагретую до кипения. Сохранилась ли в растворе окраска комплекса меди?

❗ Напишите уравнения проделанных реакций, уравнение электролитической диссоциации комплексной соли меди и ее комплексного иона. Как влияет добавление $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на диссоциацию комплексного иона? Сравните по таблице (в справочнике) произведение растворимости соответствующих солей меди и объясните, почему одна из них не выпадает в осадок из комплексного соединения.

Опыт 14. Двойные соли

В трех пробирках приготовьте раствор двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соли Мора), внося в каждую по 6–8 капель воды и по одному микрошпателью соли. В одну пробирку к раствору соли Мора добавьте 5–6 капель раствора сульфида натрия, в другую – столько же раствора хлорида бария. Выпавший черный осадок представляет собой сульфид железа (II). Отметьте цвет осадков и напишите ионные уравнения реакций их образования.

❓ На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции?

В третью пробирку добавьте 7–8 капель 2 М раствора едкого натра и, укрепив в штативе, опустите ее в водяную баню, нагретую почти до кипения. Подержите над пробиркой красную лак-

мусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски лакмуса и по запаху определите, какой газ выделяется из пробирки.

? На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывает эта реакция? Учитывая результаты опыта, напишите уравнение электролитической диссоциации соли Мора.

! Проверьте действием раствора сульфида аммония, обнаруживаются ли ионы Fe^{2+} в растворе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

? Наблюдается ли выпадение черного осадка FeS ? Почему? Чем отличается электролитическая диссоциация двойной соли от диссоциации соли, содержащей устойчивый комплексный ион?

Опыт 15. Гидратная изомерия аквакомплексов хрома (III)

Хлорид хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образует изомеры различного цвета:



В растворах все три изомера находятся в равновесии, состояние которого зависит от различных факторов, в частности, сильно зависит от температуры.

В две пробирки поместите по несколько кристалликов хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и по 10 капель воды. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, вторую – нагрейте на кипящей микробане и наблюдайте изменение окраски.

? Какой изомер аквакомплекса хрома (III) преимущественно устойчив при комнатной температуре? При высокой температуре?

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ

1. Изучение обмена молекул воды в комплексе хлорида гексааквахрома (III) на хлорид ионы.
2. Определение термодинамических характеристик процесса комплексообразования в растворах.

3. Определение состава и константы устойчивости комплексных соединений методом изомольярных серий.

4. Влияние комплексообразования на контактное вытеснение меди металлами из растворов солей.

5. Влияние лигандов на напряжение гальванического элемента.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Сколько граммов сульфата тетраамминмеди (II) получится при взаимодействии 10 г сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с 0,02 л 20%-го раствора аммиака (плотность 0,923 г/мл)?

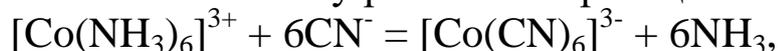
2. Будет ли выпадать осадок хлорида серебра при смешении равных объёмов 0,02 М растворов хлорида калия и нитрата диамминсеребра? Ответ подтвердите расчетом.

3. Используя явление *транс*-влияния лигандов в комплексных соединениях платины (II), составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить *транс*- $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{CN})\text{Cl}_2]$, *цис*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, *транс*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$, если исходным веществом является тетрахлоро-(II)платинат калия.

4. Роданид хрома образует с аммиаком соединения $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Хлорид железа (III) связывает 1/3 содержащегося в первом соединении роданид-иона и 2/3 содержащегося в третьем соединении. При добавлении FeCl_3 к раствору второй соли характерного кроваво-красного окрашивания не появляется. Измерение электрической проводимости растворов этих соединений показывает, что первое соединение в водном растворе распадается на два иона, а третье – на три. Раствор второго соединения электрического тока не проводит. Изобразите координационные формулы этих соединений. Напишите уравнения диссоциации этих солей.

5. Сколько ионов цинка находится в 0,5 л 0,05 М $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, содержащем 0,05 моль KCN? Степень диссоциации KCN равна 85 %, $K_{\text{нест}} [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, равна $1,0 \cdot 10^{-16}$.

6. Вычислите константу равновесия реакции



если



Определите концентрации ионов и молекул NH_3 в системе, образованной смешением равных объёмов 0,01 М растворов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и KCN .

7. Ступенчатые константы нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ равны $K_1 = 7,2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 3,2 \cdot 10^{-4}$, $K_4 = 7,1 \cdot 10^{-5}$:

а) напишите уравнения реакций ступенчатой диссоциации и отвечающие им выражения констант равновесия. Объясните, изменяется ли координационное число меди при диссоциации комплексного иона. Напишите уравнения реакций в более строгом виде (с участием молекул воды). Почему они не используются?

б) рассчитайте общую константу нестойкости;

в) рассчитайте общую и ступенчатые константы устойчивости комплексного иона;

г) предложите способ расчета концентраций всех ионов и частиц в растворе комплексной соли и проверьте ваше предложение расчетом;

д) перечислите случаи использования общей и ступенчатых констант нестойкости комплексного иона.

8. Величина энергии расщепления в поле молекул воды d-уровней в ионе $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ равна 7800 см^{-1} . Магнитные свойства иона отвечают пяти неспаренным электронам. Изобразите диаграмму уровней и вычислите энергию перехода $t_{2g} - e_g$. Какую окраску следует ожидать для иона Mn^{2+} в водных растворах?

9. При пропускании сернистого газа через водный раствор дихромата калия, содержащий избыток кислого фторида калия KHF_2 , образуется гексафторохромат (III) калия. Напишите уравнение реакции получения этого комплекса. Какая комплексная частица образуется в подобной реакции в отсутствие фторид-ионов? Аналогичные по составу фторидные комплексы образуют железо (III) и кобальт (III). Изобразите распределение электронов на 3d-орбиталях центральных ионов с позиции ТКП и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем. На основании этих данных оцените изменение термодинамической устойчивости в ряду фторидных комплексов ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , учиты-

вая, что энергии расщепления октаэдрическим полем этих комплексов равны 181, 141 и 155 кДж/моль соответственно.

Проанализируйте полученные результаты и ответьте на следующие вопросы:

а) как изменяются магнитные моменты в ряду фторидных комплексов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} (ответ подтвердите расчетом);

б) как изменится параметр расщепления кристаллическим полем в ряду октаэдрических фторо-, аква- и цианокомплексов хрома (III)? (ответ поясните).

10. Известно, что ΔG° реакции окисления 1 моля Fe до Fe(II) в среде ионов CN^- на 117 кДж меньше, чем ΔG° реакции окисления Fe до Fe(II) в среде $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Проанализируйте приведенные данные и выполните следующие задания:

а) напишите уравнение реакции окисления;

б) объясните, почему отличаются значения $\Delta_r G^\circ$ этих реакций;

в) оцените, во сколько раз константа устойчивости оксалатного комплекса меньше, чем цианидного;

г) объясните разницу в термодинамической устойчивости этих комплексов с точки зрения ТКП.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА, РЕАКТИВЫ, НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ.....	9
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВ	42
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	61
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	86
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	104
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 РАСТВОРЫ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ.....	115
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ	130
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ	143
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	152
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	164
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	207

Учебное издание

ОБЩАЯ ХИМИЯ

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 26.08.2022. Печать цифровая.
Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Уч.-изд. л. 7,1. Тираж 100 экз. Заказ № 123

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

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