

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

ОБЩАЯ ХИМИЯ ПРАКТИКУМ

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся по направлению
08.03.01 «Строительство»

Издание второе, исправленное

Пенза 2014

УДК 546.(076.5)

ББК 24.1я73

О-28

Рецензенты: доктор технических наук, профессор
Ю.П. Перелыгин (ПГУ);
кандидат технических наук, доцент
Р.В. Тарасов (ПГУАС)

Авторы: д-р хим. наук, проф. Н.Г. Вилкова,
канд. хим. наук О.Я. Беляева,
канд. хим. наук Н.В. Кошева,
канд. хим. наук А.В. Нуштаева,
канд. техн. наук А.А. Шумкина,
канд. с.-х. наук П.А. Полубояринов,
С.И. Еланева

Общая химия. Практикум: учеб. пособие / Н.Г. Вилкова
О-28 [и др.]. – 2-е изд., испр. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 116 с.

Учебное пособие включает в себя лабораторные работы по общей химии. Каждая лабораторная работа содержит теоретическое введение, экспериментальную часть, а также вопросы и задачи.

Учебное пособие подготовлено на кафедре физики и химии, предназначено для студентов 1-го курса направления 08.03.01 «Строительство», изучающих дисциплину «Химия».

Пособие может также использоваться студентами других технических направлений.

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Химия» изучается студентами многих технических специальностей, в том числе строительных направлений.

Лабораторные работы вместе с решением задач способствуют выработке у студентов умений применять на практике теоретические знания, полученные на лекциях или в ходе самостоятельной работы. При выполнении лабораторных работ студенты приобретают навыки постановки эксперимента, обработки и анализа экспериментальных данных.

Знание теоретических основ химии и экспериментально-практические навыки, полученные при изучении данной дисциплины, позволяют сформировать базу, необходимую для освоения современных строительных технологий.

Учебное пособие состоит из 14 лабораторных работ, представляющих разделы дисциплины «Химия» для направления 08.03.01 «Строительство». Программа дисциплины (в соответствии с ФГОС ВПО) содержит разделы:

- строение вещества;
- энергетика химических реакций, элементы химической термодинамики;
- химическая кинетика и равновесие; химические реакции в гомогенных и гетерогенных системах;
- растворы; электролитическая диссоциация;
- дисперсные системы и коллоидные растворы;
- химия металлов;
- основы химии вяжущих;
- основы органической химии и химии высокомолекулярных соединений (ВМС).

Пособие рекомендуется для студентов 1-го курса очной и заочной форм обучения направления 08.03.01 «Строительство», а также может использоваться студентами 1-го курса других технических направлений при изучении курса «Общая химия».

Любые замечания и пожелания, которые возникнут при ознакомлении с данным пособием, будут восприняты авторами с благодарностью и учтены в будущем.

ВВЕДЕНИЕ

Общие указания к выполнению лабораторных работ.

Лабораторные занятия позволяют студентам усвоить законы и теоретические положения химии, уяснить влияние различных условий на течение химических процессов, ознакомиться со свойствами наиболее важных элементов и их соединений.

Лабораторные работы приносят пользу лишь в том случае, если выполняются сознательно, не механически. Поэтому перед каждым лабораторным занятием необходимо изучить теоретическое введение и прочитать описание техники выполнения предстоящей лабораторной работы.

Если нет специальных указаний преподавателя, опыты должны проводиться в точном соответствии с их описанием в данном лабораторном практикуме.

Без разрешения преподавателя нельзя проводить никаких опытов, не предусмотренных планом.

По окончании каждого занятия, перед уходом из лаборатории, студент должен привести в порядок свое рабочее место.

При выполнении лабораторных работ могут потребоваться сведения, отсутствующие в описаниях выполнения опытов. Эти сведения имеются в следующих таблицах, помещенных в конце практикума:

1. Названия кислот и их кислотных остатков.
2. Стандартные энтропии и энтальпии образования некоторых веществ.
3. Плотность и массовые доли водных растворов некоторых солей.
4. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов.
5. Растворимость солей и оснований в воде.
6. Стандартные электродные потенциалы металлов.
7. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.

Оформление рабочей тетради.

Во время проведения опытов следует внимательно наблюдать за всеми изменениями, происходящими с веществами в результате реакций.

Результаты наблюдений студент должен записать сразу же после каждого опыта в рабочую тетрадь.

На обложке рабочей тетради должны быть написаны фамилия студента, его шифр и номер группы.

Студент должен записать:

- условия, при которых проводится опыт;
- наблюдения (образование осадка, изменение цвета раствора или осадка, выделение или поглощение теплоты, газообразование и т.д.);
- уравнения происходящих реакций;
- расчеты и выводы.

В случае работы с прибором следует нарисовать его схему.

По окончании каждой лабораторной работы рабочая тетрадь должна быть представлена преподавателю для проверки и подписи.

Правила пользования реактивами.

1. Взяв для проведения опыта раствор из склянки, надо сразу же закрыть ее пробкой и поставить на место.
2. Реактив, оставшийся неиспользованным, нельзя выливать обратно в склянку, из которой он был взят.
3. Не следует брать реактивы с соседних столов.
4. Реактивы общего пользования нельзя уносить на свои рабочие места.

Техника безопасности проведения работ в химической лаборатории.

1. Все работы с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами проводить в вытяжном шкафу.
2. При работе с легковоспламеняющимися веществами запрещается использовать открытый огонь.
3. При нагревании пробирки с веществом держать ее следует отверстием в сторону от себя, а также в сторону от соседа.
4. При нагревании жидкости нельзя наклоняться над сосудом, так как в лицо могут попасть брызги.
5. Для определения запаха газа надо осторожно направлять рукой его поток к себе.
6. Для разбавления концентрированных кислот вливать их в воду небольшими порциями, при тщательном перемешивании. Особую осторожность соблюдать при разбавлении серной кислоты.
7. При работе с твердыми щелочами глаза следует закрывать защитными очками, а руки — резиновыми перчатками.
8. Ни в коем случае не брать в руки щелочные металлы. Их обрезки сдавать дежурному лаборанту и остерегаться попадания в них воды.
9. Попавшую на лицо или руки кислоту тотчас же смыть сильной струей воды и на обожженное место наложить повязку из ваты, смоченной слабым раствором гидрокарбоната натрия.
10. Попавшую на лицо или руки щелочь смыть сильной струей воды (пока кожа не перестанет быть скользкой) и на обожженное место наложить повязку из ваты, смоченной слабым раствором борной кислоты.
11. Обожженную горячими предметами кожу смочить крепким раствором перманганата калия.
12. При ранении стеклом необходимо убедиться, что в ранке не осталось стекла, быстро обтереть края ранки ватой, смоченной спиртом, смазать йодом и наложить повязку.

Лабораторная работа № 1

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теоретическое введение

Важнейшими классами неорганических соединений являются оксиды, кислоты, гидроксиды (основания), соли.

Оксиды. Оксидами называют вещества, состоящие из двух элементов, один из которых – кислород. Международное их название – оксиды. Оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие.

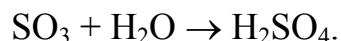
Несолеобразующие (безразличные) оксиды – это оксиды, которые не образуют солей (CO, N₂O, NO).

Солеобразующие оксиды – это оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или основаниями. Солеобразующие оксиды делятся на три типа: основные, кислотные, амфотерные.

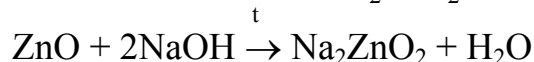
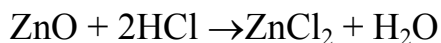
Основные оксиды – это оксиды, гидраты которых являются основаниями, например Na₂O, CaO. Основные оксиды образуются только металлами. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами. Оксиды металлов главных подгрупп I и II групп периодической системы непосредственно взаимодействуют с водой:



Кислотные оксиды – это оксиды, гидраты которых являются кислотами. Кислотные оксиды образуются неметаллами и некоторыми металлами (побочных подгрупп), проявляющими высшую степень окисления (например Mn₂O₇, CrO₃). Кислотные оксиды взаимодействуют с гидроксидами, основными и амфотерными оксидами. Многие кислотные оксиды взаимодействуют с водой:



Амфотерные оксиды – это оксиды, которые в зависимости от условий проявляют и основные, и кислотные свойства. Амфотерные оксиды образуются металлами в степени окисления +2, +3, +4. Например, ZnO, Al₂O₃, PbO₂, Cr₂O₃, BeO. Такие оксиды могут взаимодействовать как с кислотами, так и с гидроксидами:



Кислоты. Кислотами называются электролиты, которые диссоциируют с образованием катионов водорода H⁺. Различают кислоты кислородсодержащие (H₂SO₄, HNO₃) и бескислородные (HCl, H₂S). Число ионов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на ионы металлов, определяет основность кислоты. Так, HNO₃, HCl – одноосновные, H₂SO₄, H₂S –

двухосновные, H_3PO_4 , H_3AsO_4 – трехосновные кислоты. Названия и формулы кислот приводятся в прил.и 1.

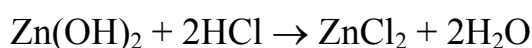
Кислоты взаимодействуют с гидроксидами, основными и амфотерными оксидами, а также с солями (при условии образования слабой кислоты или малорастворимого соединения).

Гидроксиды (основания). Гидроксидами называются электролиты, которые диссоциируют с образованием ионов OH^- . Число групп OH^- в молекуле гидроксида определяет его кислотность. Так NaOH – однокислотный гидроксид, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – двухкислотный.

Растворимые в воде сильные гидроксиды называют щелочами.

Гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, амфотерными гидроксидами и солями (при условии образования осадка).

Существуют гидроксиды, проявляющие свойства как слабых оснований, так и слабых кислот. При диссоциации они образуют и катионы водорода, и ионы OH^- . Подобные соединения называются амфотерными гидроксидами, например $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др. Амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами:



Соли. Соли – это электролиты, при диссоциации которых образуются ионы, отличные от H^+ и OH^- . Соли могут рассматриваться как продукты замещения ионов водорода в молекуле кислоты на катионы металлов (или NH_4^+ и др.) или продукты замещения групп OH^- в молекуле гидроксида на анионы кислотных остатков.

Соли взаимодействуют с кислотами, гидроксидами и другими солями.

Различают следующие типы солей: средние (или нормальные), кислые и основные.

Средние соли (продукт полного замещения) состоят из катионов металла (или NH_4^+) и анионов кислотного остатка, например NaCl , K_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Названия средних солей по международной номенклатуре составляется из названия аниона кислотного остатка (см. прил. 1) в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – ортофосфат кальция, CaCO_3 – карбонат кальция, FeCl_3 – хлорид железа(III). Для металлов, проявляющих переменную валентность, после названия металла в круглых скобках римской цифрой указывают валентность металла.

Кислые соли – продукт неполного замещения ионов водорода в кислоте, например NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, K_2HPO_4 . В названии кислой соли к названию кислотного остатка прибавляется приставка «гидро-», если ион водорода один, и «дигидро-» если ионов водорода в составе соли два. Например, KHSiO_3 – гидросиликат калия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

Основные соли – это продукт неполного замещения ионов OH^- в молекуле гидроксида, например AlOHSO_4 , ZnOHCl . В названии основной соли к названию металла прибавляется приставка «гидроксо-» (если молекула содержит одну группу OH^-) или «дигидроксо-» (если в молекуле две группы OH^-). Например, ZnOHCl – хлорид гидроксицинка, $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ – сульфат дигидроксоалюминия, FeOHCl_2 – хлорид гидроксожелеза(III).

Экспериментальная часть

Опыт 1. *Получение оксидов разложением гидроксидов.*

Ход работы. В пробирку налить 1 см³ раствора CuSO_4 и прилить избыток раствора NaOH . Полученный осадок нагреть на пламени горелки. Объяснить почернение осадка и написать уравнение реакции.

Опыт 2. *Отношение оксидов к кислотам и щелочам.*

Ход работы. Осадок в пробирке, полученный в опыте №1, разделить на две части. В одну пробирку с осадком прилить избыток раствора H_2SO_4 , в другую – избыток раствора NaOH . В какой из пробирок наблюдается растворение осадка? Написать уравнение этой реакции.

Опыт 3. *Получение гидроксида взаимодействием оксида кальция с водой.*

Ход работы. В пробирку внести 0,1-0,2 г оксида кальция, прилить 3-5 см³ дистиллированной воды и энергично взболтать, после чего прибавить 1-2 капли фенолфталеина. Как изменяется цвет раствора? Написать уравнение реакции.

Опыт 4. *Получение гидроксидов взаимодействием соли со щелочью.*

Ход работы. В две пробирки (порознь) налить растворы хлорида железа(III) и сульфата марганца(II). В обе пробирки прилить раствор NaOH . Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 5. *Амфотерные свойства гидроксида алюминия.*

Ход работы. В пробирку налить 2-3 см³ раствора сульфата алюминия и по каплям – раствор NaOH до образования осадка. Смесь взболтать и вместе с осадком разлить в две пробирки. В первую пробирку влить раствор H_2SO_4 , во вторую – раствор NaOH до полного растворения осадка. Написать уравнения реакций.

Опыт 6. *Взаимодействие солей с кислотами.*

Ход работы. Налить в две пробирки (порознь) 2-3 см³ растворов хлорида бария и нитрата свинца(II). Добавить в каждую пробирку 1 см³ раствора серной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 7. *Взаимодействие солей между собой.*

Ход работы. В одну пробирку налить по 1 см³ раствора хлорида натрия и нитрата серебра, во вторую – по 1 см³ раствора нитрата бария и сульфата

натрия, в третью – по 1 см³ нитрата свинца(II) и иодида калия. Зафиксировать в результатах наблюдений цвет образующихся осадков. Написать уравнения реакций.

Вопросы и задачи

1. Напишите формулы оксидов кальция, железа(III), кремния, марганца(IV), серы(VI), алюминия.

2. Допишите уравнения реакций: а) $K_2O + H_2O =$; б) $CaO + HCl =$; в) $CuO + H_2SO_4 =$.

3. Укажите степени окисления хрома в соединениях: CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 .

4. Напишите, какие гидроксиды соответствуют оксидам: MnO , CuO , Cr_2O_3 , PbO , Li_2O .

5. Допишите уравнения реакций: а) $N_2O_5 + Ba(OH)_2 =$; б) $Ca(OH)_2 + N_2O_5 =$; в) $SO_2 + Al(OH)_3 =$.

6. Допишите уравнения реакций: а) $P_2O_5 + CaO =$; б) $Cl_2O_7 + NaOH =$; в) $Bi_2O_3 + HNO_3 =$.

7. Напишите формулы гидроксидов, соответствующих оксидам: FeO , MnO_2 , CuO , MgO .

8. Напишите формулы соединений: гидроксид магния, гидроксид марганца(IV), гидроксид бария, гидроксид ванадия(III).

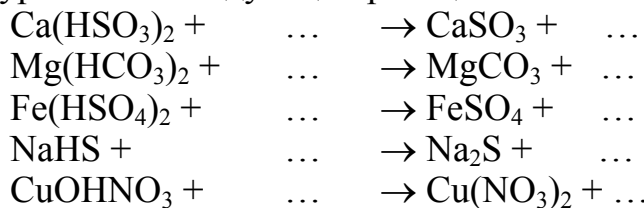
9. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать гидроксид калия: MgO , CO_2 , $Cr_2(SO_4)_3$, SO_3 , H_2SiO_3 ?

10. Какие оксиды соответствуют следующим гидroxидам: $Fe(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, KOH , $Ti(OH)_4$?

11. Допишите уравнения реакций: а) $Zn(OH)_2 + NaOH =$; б) $Ca(OH)_2 + CO_2 =$; в) $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 =$.

12. Составьте уравнения реакций между кислотами и гидроксидами, приводящие к образованию солей: $CuSO_4$, Na_2S , $CaCO_3$, $Al(NO_3)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$.

13. Допишите уравнения следующих реакций:



14. Напишите формулы оксидов, которые соответствуют следующим кислотам: H_2CrO_4 , H_2TeO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 , $H_2B_4O_7$.

15. Какие кислоты соответствуют оксидам: Cl_2O_7 , SO_2 , N_2O_5 , SO_3 , CrO_3 , Mn_2O_7 , SiO_2 ?

16. Напишите уравнения взаимодействия следующих веществ и назовите их: а) $BaO + H_2SO_4 =$; б) $Mg(OH)_2 + HCl =$; в) $CaCO_3 + H_2SO_4 =$.

17. Назовите следующие соли: $MgCl_2$, $ZnSO_4$, Na_2SiO_3 , $Ca(HCO_3)_2$, $NiOHNO_3$, $PbSO_4$, $AlOHCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $ZnOHCl$.

18. Напишите формулы кислых и средних солей, образующихся при взаимодействии ортофосфорной кислоты с гидроксидом натрия.

Лабораторная работа № 2 ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Теоретическое введение

Обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой описывают законы, которые изучает термодинамика.

Первое начало термодинамики (закон сохранения энергии): теплота Q , сообщенная системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы W против внешних сил:

$$Q = \Delta U + W. \quad (2.1)$$

Внутренняя энергия системы характеризует общий запас ее энергии, состоящий из кинетической и потенциальной энергий всех частиц системы – молекул, атомов, электронов, протонов и т.д.

Теплота – это микроскопическая форма передачи энергии от одного тела к другому посредством хаотического движения молекул.

Работа – это макроскопическая форма передачи энергии за счет перемещения масс вещества.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, выделенной или поглощенной системой в ходе химической реакции (при отсутствии полезной работы и при одинаковой температуре исходных и конечных веществ).

Если совершается только работа расширения газа ($W = p\Delta V$), то уравнение (2.1) принимает вид:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V, \quad (2.2)$$

где Q_p – теплота, подведенная к системе при постоянном давлении ($p = \text{const}$).

Вводя величину $H = U + pV$, которую называют *энтальпией* системы, получаем:

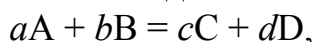
$$Q_p = \Delta H, \quad (2.3)$$

где $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ – изменение энтальпии.

Таким образом, тепловой эффект химической реакции при $p = \text{const}$ равен изменению энтальпии.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты, называется термохимией. Все термохимические расчеты и измерения относят к одному моллю образующегося вещества.

В основе большинства термохимических расчетов лежит *следствие из закона Гесса*: тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, если уравнение реакции имеет вид



тепловой эффект реакции равен

$$\Delta_r H^0 = (c \cdot \Delta_f H_C^0 + d \cdot \Delta_f H_D^0) - (a \cdot \Delta_f H_A^0 + b \cdot \Delta_f H_B^0), \quad (2.4)$$

где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты;

$\Delta_f H^0$ – стандартные теплоты образования веществ (прил. 2).

Теплотой образования химического соединения называют тепловой эффект образования 1 моль какого-либо соединения из простых веществ. Для процессов при $p = \text{const}$ обычно используют стандартные энтальпии образования химических соединений ($\Delta_f H_{298}^0$), которые приводятся в справочниках при стандартной температуре 298,15 К.

Изменение энтальпии в ходе химических реакций не является критерием их самопроизвольного протекания (самопроизвольно могут протекать как экзотермические ($\Delta H < 0$), так и эндотермические процессы ($\Delta H > 0$)).

Критерием, определяющим направление процесса в изолированной системе, является *энтропия* (S). Согласно второму закону термодинамики в изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии ($\Delta S \geq 0$).

В неизолированной системе критерием самопроизвольного протекания процессов является энергия Гиббса $G = H - TS$ (при постоянных давлении и температуре – $p = \text{const}$, $T = \text{const}$) или энергия Гельмгольца $A = U - TS$ (при постоянных объеме и температуре – $V = \text{const}$, $T = \text{const}$). При этом уменьшение данной функции ($\Delta G \leq 0$ или $\Delta A \leq 0$) является критерием самопроизвольности процесса.

Наибольшее значение имеют процессы, происходящие при постоянных давлении и температуре. Изменение энергии Гиббса для химической реакции может быть рассчитано по формуле

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0. \quad (2.5)$$

Изменение энтропии $\Delta_r S_{298}^0$ определяется аналогично $\Delta_r H_{298}^0$ (см. формулу (2.4)).

Устройство калориметрической установки

Для большинства физико-химических расчетов необходимо измерять тепловые эффекты процессов растворения, фазовых превращений и химических реакций. Для этого при температурах 20–50 °С широко применяется калориметрический метод. Прибор для измерения количества выделенной (или поглощенной) теплоты – калориметр – состоит из калориметрического стакана 1 (рис. 1) вместимостью 400 мл, который сделан по типу сосуда Дьюара, и магнитной мешалки.

Стакан ставят на магнитную мешалку, а внутрь стакана помещают сердечник магнитной мешалки 2. Стакан закрывают пластмассовой крышкой 3, имеющей три отверстия: одно – для небольшой воронки 4, второе – для помещения датчика температуры 5, позволяющего регистрировать температуру с точностью до сотых долей градуса, и третье – для нагревателя 6, имеющего известное сопротивление.

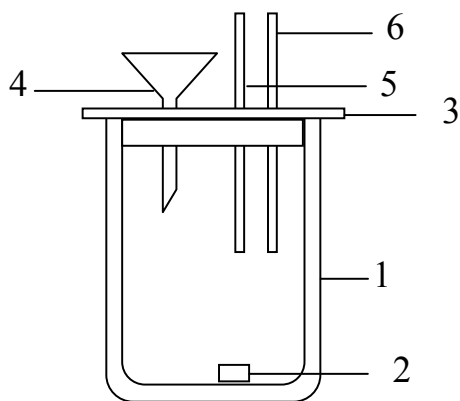
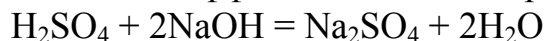


Рис. 1. Схематическое изображение калориметрического стакана

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Для определения теплового эффекта химической реакции



используют калориметрическую установку (см. рис.1).

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

Отмерьте цилиндром определенный (80 или 100 см³) объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/л. Вылейте раствор в калориметрический стакан и, перемешивая с помощью магнитной мешалки, определите начальную температуру раствора – $t_{\text{н}}$. Затем добавьте такой же объем кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л, закройте стакан крышкой, перемешайте раствор магнитной мешалкой и запишите максимальную (конечную) температуру $t_{\text{к}}$.

Используя полученные данные, рассчитайте следующие параметры:

1) Разницу температур $\Delta T(\text{K})$ по формуле

$$\Delta T = T_{\text{к}} - T_{\text{н}}$$

2) Суммарную массу раствора, находящегося в калориметре (плотность раствора ρ можно принять равной 1 г/см³):

$$m_{\text{р}} = (V_{\text{кисл}} + V_{\text{щел}})\rho.$$

3) Теплоемкость системы C (Дж/К) как сумму теплоемкостей раствора и стеклянного стакана:

$$C = C_p m_p + C_{ст} m_{ст},$$

где C_p – удельная теплоемкость раствора, $C_p = 4,184$ Дж/(г·К);

$C_{ст}$ – удельная теплоемкость стекла, $C_{ст} = 0,753$ Дж/(г·К);

$m_{ст}$ – масса стакана, г.

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

$$q = C\Delta T.$$

5) Число моль n полученной воды:

$$n = C_{щел} V_{щел},$$

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

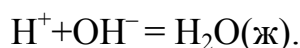
$V_{щел}$ – объем гидроксида натрия, взятый для опыта, л.

6) Тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции нейтрализации:

$$\Delta H = -\frac{q}{n}.$$

З а д а н и е 1 . Термодинамический расчет изменения стандартной энтальпии реакции нейтрализации.

Согласно теории электролитической диссоциации реакция нейтрализации сильной кислоты сильным основанием сводится к уравнению:



Произведите расчет стандартной энтальпии $\Delta_r H_{298}^0$ реакции нейтрализации по уравнению (2.4), используя данные, приведенные в табл. 1

Т а б л и ц а 1

Стандартные значения термодинамических функций

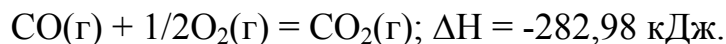
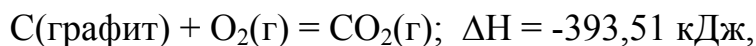
	H^+	OH^-	$H_2O(ж)$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	0	-230,0	-286,0
S_{298}^0 , Дж/моль	0	-10,5	70,0

Сравните полученное расчетное значение $\Delta_r H_{298}^0$ с экспериментальной величиной теплового эффекта ΔH , измеренной при комнатной температуре в опыте 1.

Аналогично рассчитайте изменение энтропии $\Delta_r S_{298}^0$ для этой реакции. По уравнению (2.5) вычислите изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ для реакции нейтрализации при температуре 298 К. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса в стандартных изобарно-изотермических условиях.

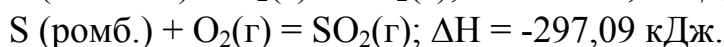
Вопросы и задачи

1) Определите теплоту образования оксида углерода(II) CO по теплоте сгорания графита и CO с превращением их в CO₂(г)



2) Напишите уравнение реакции разложения карбоната кальция и определите тепловой эффект этой реакции по теплотам образования CO₂ и CaCO₃, а также тепловой эффект разложения 500 кг CaCO₃.

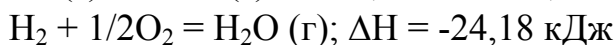
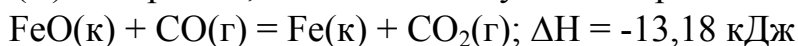
3) Рассчитайте теплоту перехода одного моля моноклинической серы в ромбическую при $t=25^\circ\text{C}$ по теплотам сгорания:



4) Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe₂O₃ металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа.

5) Газообразный этиловый спирт C₂H₅OH можно получить при взаимодействии этилена C₂H₄(г) и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

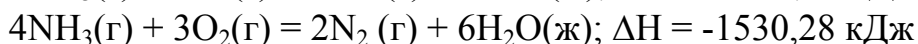
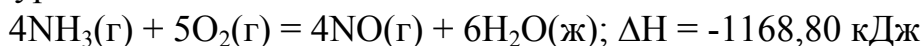
6) Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа(II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



7) При взаимодействии газообразных сероводорода и оксида углерода(IV) образуются пары воды и сероуглерода CS₂(г). Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

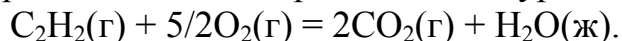
8) Напишите термохимическое уравнение реакции между CO(г) и водородом, в результате которой образуется CH₄(г) и H₂O(г). Сколько теплоты выделилось при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия?

9) Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования NO? Вычислите теплоту образования NO, исходя из следующих термохимических уравнений:



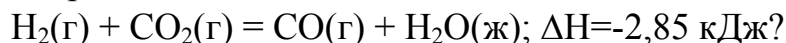
10) Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлороводорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия?

11) Реакция горения ацетилена происходит по уравнению



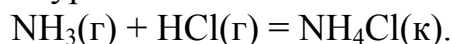
Вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$. Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

12) Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция



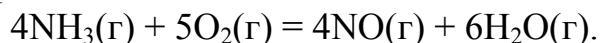
Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите $\Delta_r G_{298}^0$ этой реакции.

13) Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



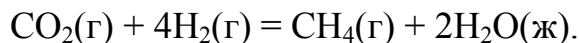
Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

14) На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

15) На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Лабораторная работа № 3 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Теоретическое введение

Раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания химических реакций, называют химической кинетикой.

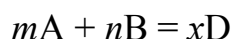
Скоростью гомогенной химической реакции (протекающей в одной фазе) называется изменение концентрации вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции, за единицу времени.

Скоростью гетерогенной реакции (протекающей на границе раздела фаз) называется изменение количества вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции, за единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз.

Скорость химической реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, наличия катализатора, площади поверхности раздела фаз и скорости диффузии (для гетерогенных реакций).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом химической кинетики – **законом действия масс**: *скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.*

Для простых (одностадийных) реакций общего вида



скорость реакции определяется *кинетическим уравнением* (это математическое выражение закона действия масс):

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (3.1)$$

где C_A и C_B – молярные концентрации веществ А и В, моль/л;

a , b – стехиометрические коэффициенты химической реакции;

k – константа скорости химической реакции.

Для гетерогенных реакций в кинетическое уравнение вписываются концентрации только газообразных веществ (если реакция протекает в газовой фазе) или только растворенных веществ (если реакция протекает в жидкости).

Пример 1. Для химической гомогенной реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ закон действия масс (или кинетическое уравнение) имеет вид:

$$v = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2},$$

где C_{NO} и C_{O_2} — концентрации оксида азота(II) и кислорода(O_2).

Пример 2. Для гетерогенной реакции $\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$ закон действия масс:

$$v = kC_{\text{O}_2}.$$

Зависимость скорости реакции от температуры подчиняется **правилу Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые десять градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.

Математическое выражение правила Вант-Гоффа имеет вид:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (3.2)$$

где v_{T_2} , v_{T_1} — скорости реакции при температурах, соответственно, T_1 и T_2 ;

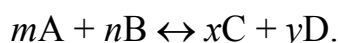
γ — температурный коэффициент (показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°C).

Все химические реакции можно разделить на два типа: необратимые и обратимые. *Необратимыми* называются реакции, в которых исходные вещества целиком превращаются в продукты реакции. Такие реакции идут только в одном направлении. *Обратимые* реакции идут одновременно в двух противоположных направлениях — прямом и обратном.

Состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называется *химическим равновесием*. В условиях химического равновесия концентрации (или парциальные давления в случае газов) исходных веществ и продуктов реакции не изменяются и называются равновесными концентрациями (или равновесными парциальными давлениями).

Баланс равновесных концентраций (или давлений) *выражает константа химического равновесия*: K_C (это константа, выраженная через концентрации) или K_p (константа, выраженная через давления газов).

Для обратимой реакции в общем виде:



Константа химического равновесия выражается следующим образом:

$$K_C = \frac{[\text{C}]^x \cdot [\text{D}]^y}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}, \quad (3.3)$$

где $[\text{C}]$, $[\text{D}]$, $[\text{A}]$, $[\text{B}]$ — равновесные молярные концентрации соответствующих веществ;

m , n , x , y — показатели степеней, которые равны стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

В случае газов

$$K_p = \frac{p_C^x \cdot p_D^y}{p_A^m \cdot p_B^n}, \quad (3.4)$$

где p_C, p_D, p_A, p_B – равновесные парциальные давления соответствующих веществ;

m, n, x, y – показатели степеней, равные коэффициентам.

Пример 3. Для реакции синтеза аммиака $N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$ константа равновесия:

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}.$$

Следует отметить, что в случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия вписываются концентрации только газообразных веществ (для реакции в газовой фазе) или только растворенных веществ (для реакции в жидкости).

Химическое равновесие имеет динамический характер. Изменение концентрации какого-либо вещества или внешних факторов – температуры, давления – вызывает смещение химического равновесия.

Направление смещения определяется **принципом Ле-Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет влияние внешнего воздействия.

Изменение концентрации. При увеличении концентрации какого-либо из веществ, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации – в сторону образования этого вещества.

Изменение температуры. При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической реакции ($\Delta H > 0$), при понижении – в направлении экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).

Изменение давления. При увеличении давления путем сжатия системы равновесие смещается в сторону уменьшения количества вещества газообразных соединений, которое рассчитывается как сумма коэффициентов отдельно в левой и в правой частях уравнения реакции. И, наоборот, при уменьшении давления (путем расширения системы) равновесие смещается в сторону увеличения количество вещества.

Пример 4. Рассмотрим гомогенную эндотемическую ($\Delta H > 0$) реакцию



а) Повышение концентраций исходных веществ (N_2 или H_2) приводит к смещению равновесия в сторону прямой реакции (т.е. вправо). При увеличении концентрации продуктов реакции (NH_3) равновесие смещается в сторону обратной реакции (т.е. влево).

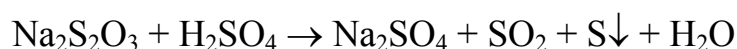
б) Так как реакция в прямом направлении эндотермическая, а значит, в обратном – экзотермическая, то при увеличении температуры равновесие смещается вправо, а при уменьшении температуры – влево.

в) Сумма коэффициентов газообразных веществ в левой части уравнения составляет: $1 + 3 = 4$, в правой части – 2. Поэтому увеличение давления приведет к смещению равновесия вправо, а уменьшение давления – к смещению равновесия влево.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт основан на реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Помутнение раствора в результате выделения коллоидной серы дает возможность установить конец реакции, зафиксировать время ее протекания при разных концентрациях исходных веществ и таким образом определить приближенно скорость реакции.

Скорость реакции в данном опыте выражается в условных единицах как величина, обратно пропорциональная времени протекания процесса.

Данные опыта необходимо занести в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные результаты определения относительной скорости реакции

№ опыта	Объем растворов, см ³			Относительная концентрация (С) Na ₂ S ₂ O ₃	Время появления суспензии, с	Относительная скорость реакции, с ⁻¹	Сравнение скоростей
	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O	H ₂ SO ₄				
1	5	10	10	1			
2	10	5	10	2			
3	15	0	10	3			

Ход работы:

1. В три пронумерованных химических стаканчика (емкостью 50 см³ или 100 см³) отмерьте мерными пробирками указанные в табл. 2 объемы раствора тиосульфата и воды в миллилитрах.

2. В три пробирки отмерьте мерной пробиркой по 10 см³ серной кислоты.

3. Влейте одновременно в каждый из стаканчиков отмеренные объемы серной кислоты из пробирок и включите секундомер. Быстро перемешайте растворы.

4. Запишите в табл. 2 время τ протекания реакций в каждом из стаканчиков. Время определяют по появлению мутности в растворе.

5. Вычислите относительную скорость реакции в каждом стаканчике по формуле

$$v_{\text{отн}} = 1/\tau, \quad (3.5)$$

где $v_{\text{отн}}$ – относительная скорость реакции, с^{-1} ;

τ – время от начала опыта до появления признаков суспензии (помутнения раствора), с.

6. Сравните скорости реакции, соответствующие разным относительным концентрациям тиосульфата натрия, для чего скорости реакции для C_2 и C_3 разделите на скорость для C_1 , т.е. примите скорость реакции для C_1 равной единице. Данные занесите в табл. 2.

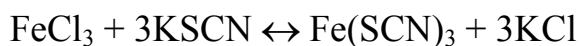
7. По экспериментальным данным постройте график зависимости относительной скорости реакции $v_{\text{отн}}$ от относительной концентрации $C_{\text{отн}}$.

8. Запишите выражение закона действия масс для данной химической реакции.

9. По характеру полученной кривой $v_{\text{отн}}(C_{\text{отн}})$ сформулируйте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт 2. Смещение химического равновесия вследствие изменения концентрации реагирующих веществ.

Данный опыт основан на изменении окраски раствора при взаимодействии хлорида железа(III) и роданида калия:



Из веществ этой системы только роданид железа(III) интенсивно окрашен в вишневый цвет. Хлорид железа(III) в растворах имеет желтую окраску, растворы роданида калия и хлорида калия – бесцветны. Поэтому по изменению интенсивности окраски раствора при добавлении в него одного из веществ можно судить о смещении химического равновесия.

Ход работы:

1. В пробирку налейте 2-3 капли концентрированного раствора хлорида железа(III) и столько же концентрированного раствора роданида калия, прилейте дистиллированной воды почти доверху. Полученный окрашенный раствор перемешайте (путем переливания из одной пробирки в другую) и разлейте в четыре пробирки приблизительно поровну.

2. В первую пробирку добавьте две капли концентрированного раствора FeCl_3 ; во вторую – две капли раствора KSCN ; в третью – несколько кристаллов KCl . Четвертая пробирка – контрольный раствор.

3. Сравнивая с контрольной пробиркой, определите изменение интенсивности окраски раствора и, соответственно, направление смещения рав-

новесия в каждой пробирке (вправо или влево). Результаты занесите в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные результаты
определения направления смещения равновесия

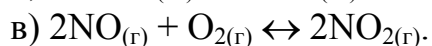
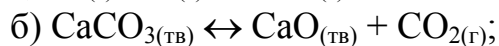
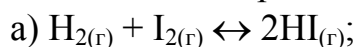
№ пробирки	Что добавлено	Изменение интенсивности окраски (сильнее, слабее)	Направление смещения равновесия (вправо, влево)
1			
2			
3			
4	контрольная пробирка		

4. Запишите математическое выражение закона действия масс для прямой и обратной реакции ($v_{пр}$ и $v_{обр}$) и выражение для константы равновесия (K_C).

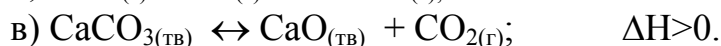
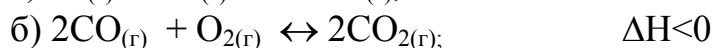
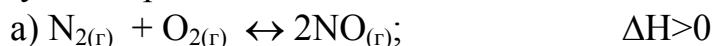
5. По экспериментальным данным сформулируйте вывод о направлении смещения равновесия: а) при увеличении концентрации исходных веществ; б) при увеличении концентрации продуктов реакции.

В о п р о с ы и з а д а ч и

1. Напишите выражения закона действующих масс для прямых реакций:



2. Напишите математические выражения константы равновесия для следующих реакций:



Как можно сместить равновесие приведенных реакций вправо?

3. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30°C скорость реакции возрастает в 27 раз?

4. Рассчитайте, как изменятся скорости прямых реакций в системах:

а) $S_{(тв)} + O_{2(г)} \leftrightarrow SO_{2(г)}$; б) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$, если объем каждой из них уменьшить в 3 раза.

5. Как изменится скорость прямой реакции образования NO_2 в реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2NO_{2(г)}$ при увеличении концентрации NO в 4 раза?

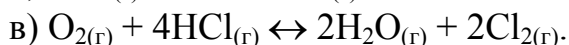
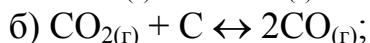
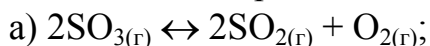
6. Во сколько раз изменится скорость реакции $2A+B \leftrightarrow A_2B$, если концентрацию вещества A увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества B уменьшить в 2 раза.

7. Через некоторое время после начала гомогенной реакции $3A+B \leftrightarrow 2C+D$ равновесные концентрации веществ составляли:

$[A] = 0,03$ моль/л; $[B] = 0,01$ моль/л; $[C] = 0,08$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?

8. В системе $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$ концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

9. Запишите выражения констант равновесия для следующих реакций:



10. Вычислите константу химического равновесия реакции

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{NaHSO}_4 + 2\text{HCl}$, если равновесные концентрации NaCl и H_2SO_4 составляют по 1 моль/л, а NaHSO_4 и HCl – по 0,4 моль/л.

11. Исходная концентрация кислорода в реакции $3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}_3$ равна 1,2 моль/л. Определите равновесные концентрации кислорода и озона, если к моменту наступления равновесия 30 % O_2 превратилось в O_3 . Чему равна константа равновесия?

12. Реакция протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$. Как изменится скорость реакции при уменьшении концентрации исходных веществ в 2 раза?

13. При некоторой температуре в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ равновесие наступило при концентрации веществ $[\text{H}_2]=0,025$ моль/л; $[\text{I}_2]=0,05$ моль/л; $[\text{HI}]=0,08$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия и определите исходные концентрации $[\text{H}_2]$ и $[\text{I}_2]$.

14. Какими изменениями температуры, давления и концентрации можно сместить вправо равновесие в реакциях: а) $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$; б) $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(л)}$, если первая реакция эндотермическая, а вторая – экзотермическая?

15. Как повлияют на смещение равновесия в реакциях: а) повышение температуры; б) увеличение концентрации исходных веществ; в) увеличение давления: 1) $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(л)}$; 2) $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$; 3) $\text{CH}_{4(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(л)}$, если реакция 1 – эндотермическая, а реакции 2 и 3 – экзотермические?

16. Какими изменениями температуры, давления и концентрации веществ можно сместить вправо равновесие в системе $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$, если прямая реакция экзотермическая?

17. При некоторой температуре в системе $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ установилось равновесие при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2]=0,006$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO_2 .

18. Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{A}_2\text{B}$, если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?

Лабораторная работа № 4

РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Теоретическое введение

Гомогенные смеси веществ переменного состава называются растворами. Компонент раствора, концентрация которого выше концентраций других компонентов, является растворителем. Растворитель сохраняет свое фазовое состояние при образовании раствора. Различают газовые, жидкие и твердые растворы.

Физическая величина, определяющая количественный состав раствора, называется концентрацией раствора, обычно ее выражают как отношение количества (моль) или массы вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе раствора либо растворителя.

Наиболее распространены следующие методы выражения концентрации.

1. Массовая доля растворенного вещества:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_p} \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

m_p – масса раствора, г.

Если известны плотность ρ_p и объем раствора V_p , то массовую долю растворенного вещества вычисляют по формуле

$$\omega_B = \frac{m_B}{\rho_p V_p} \cdot 100\%. \quad (4.2)$$

2. Молярная концентрация C_B – это отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора. Величину C_B обычно выражают в моль/л и рассчитывают по формуле

$$C_B = \frac{m_B}{M V_p}, \quad (4.3)$$

где M – молярная масса растворенного вещества.

Раствор, в одном литре которого содержится 1 моль растворенного вещества, называют одномолярным и обозначают 1М.

3. Молярная концентрация эквивалента (нормальная или эквивалентная концентрация) $C_{\text{эк}(B)}$ – это отношение количества вещества эквивалента,

содержащегося в растворе, к объему этого раствора. Величина $C_{\text{эк(в)}}$ измеряется в моль/л и рассчитывается по уравнению

$$C_{\text{эк(в)}} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{эк}} V_{\text{р}}}, \quad (4.4)$$

где $M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, $M_{\text{эк}} = M/z$ (z – эквивалентное число).

Раствор, один литр которого содержит растворенное вещество в количестве одного эквивалента, называют нормальным и обозначают 1н.

Так как число эквивалентов одного из реагирующих веществ равно числу эквивалентов любого другого вещества, участвующего в реакции (согласно закону эквивалентов), то растворы с одинаковой эквивалентной концентрацией реагируют в равных объемах. При разных эквивалентных концентрациях объемы реагирующих веществ обратно пропорциональны их эквивалентным концентрациям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{\text{эк(1)}}}{C_{\text{эк(2)}}} \quad (4.5)$$

или

$$V_1 C_{\text{эк(1)}} = V_2 C_{\text{эк(2)}}. \quad (4.6)$$

Полученное соотношение широко используется при аналитических и технологических расчетах.

4. Молярная концентрация растворенного вещества $C_{m(\text{в})}$ – количество растворенного вещества, отнесенное к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$, измеряется в моль/кг:

$$C_{m(\text{в})} = \frac{m_{\text{в}}}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (4.7)$$

где $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

5. Титр раствора T – масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 см³ (или 1 мл) раствора. Титр измеряется в г/см³:

$$T = \frac{m_{\text{в}}}{V_{\text{р}}}. \quad (4.8)$$

6. Молярная доля X – отношение количества вещества одного из компонентов раствора к общему количеству вещества всех компонентов раствора, включая растворитель. Для раствора, состоящего из растворенного вещества, количество которого равно $n_{\text{А}}$, и растворителя, коли-

чество которого равно n_B , молярные доли растворенного вещества (X_A) и растворителя (X_B) определяются по формулам:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad (4.9)$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (4.10)$$

Сумма молярных долей всех веществ в растворе равна 1.

Пример 1. Какой объем (см^3) раствора с массовой долей хлорида натрия NaCl 20 % ($\rho=1,15 \text{ г/см}^3$) и воды ($\rho=1 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 200 г раствора с массовой долей NaCl 6 %?

Решение. Находим массу 100%-го NaCl, необходимую для приготовления 200 г разбавленного раствора, по следующей схеме:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г раствора содержат } 6 \text{ г NaCl,} \\ 200 \text{ г раствора содержат } x_1 \text{ г NaCl,} \\ x_1 = 200 \cdot 6 / 100 = 12 \text{ г.} \end{aligned}$$

Определяем массу раствора NaCl с массовой долей 20 %, в котором содержится 12 г NaCl:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г раствора содержат } 20 \text{ г NaCl,} \\ x_2 \text{ г раствора содержат } 12 \text{ г NaCl,} \\ x_2 = 100 \cdot 12 / 20 = 60 \text{ г.} \end{aligned}$$

Находим массу воды, необходимую для приготовления разбавленного раствора:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{раствора}} - m_{\text{вещества}} = 200 \text{ г} - 60 \text{ г} = 140 \text{ г.}$$

Вычисляем объемы исходного раствора и воды:

$$\begin{aligned} V_P &= \frac{60 \text{ г}}{1,15 \text{ г/см}^3} = 52,1 \text{ см}^3 \text{ (52,1 мл),} \\ V_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{140 \text{ г}}{1 \text{ г/см}^3} = 140 \text{ см}^3 \text{ (140 мл).} \end{aligned}$$

Для приготовления 200 г раствора с массовой долей NaCl 6 % следует взять 52,1 мл раствора с массовой долей NaCl 20 % и 140 мл воды.

Пример 2. В каком отношении по массе и объему необходимо смешать раствор с массовой долей серной кислоты 96 % ($\rho_1=1,15 \text{ г/см}^3$) с раствором этой же кислоты с массовой долей 30 % ($\rho_2=1,15 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей серной кислоты 54 %?

Решение. Используем «правило креста»:

$$\begin{array}{ccc} 96 & & 24 \text{ (то есть } 54 \text{ минус } 30) \\ & \diagdown & / \\ & 54 & \\ & / & \diagdown \\ 30 & & 42 \text{ (то есть } 96 \text{ минус } 54) \end{array}$$

В данном случае диагональная схема показывает, что на 24 единицы массы раствора с массовой долей серной кислоты 96 % необходимо взять 42 единицы массы раствора этой же кислоты с массовой долей 30 %, то есть 24 и 42 г соответственно.

Из отношений по массе переходим к отношениям по объему. Так, 24 г раствора с массовой долей серной кислоты 96 % занимают объем

$$V_1 = \frac{24 \text{ г}}{1,84 \text{ г/см}^3} = 13,1 \text{ см}^3 (13,1 \text{ мл}),$$

а 42 г раствора с массовой долей серной кислоты 30 % – объем

$$V_2 = \frac{42 \text{ г}}{1,22 \text{ г/см}^3} = 34,4 \text{ см}^3 (34,4 \text{ мл}).$$

Таким образом, для приготовления раствора с массовой долей серной кислоты 54 % необходимо на каждые 24 г (13,1 мл) раствора с массовой долей серной кислоты 96 % прибавить 42 г (34,4 мл) раствора той же кислоты с массовой долей 30 %.

Пример 3. Какую массу кристаллогидрата сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 200 г раствора сульфата натрия с массовой долей Na_2SO_4 5 %.

Решение. Определим массу Na_2SO_4 в 200 г раствора: $m_{\text{в}} = m_{\text{р}} \cdot \omega_{\text{в}} / 100 \% = (200 \cdot 5) / 100 = 10$ г. Найдем, в какой массе кристаллогидрата содержится 10 г сульфата натрия. Молярные массы Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равны 142 и 322 г/моль. Следовательно:

$$\begin{aligned} 322 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} &\text{ содержит } 142 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4, \\ x \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} &\text{ содержат } 10 \text{ г } \text{Na}_2\text{SO}_4, \\ x &= 322 \cdot 10 / 142 = 22,7 \text{ г (масса кристаллогидрата)}. \end{aligned}$$

Экспериментальная часть

1. Правила взвешивания на теххимических весах

Для приготовления растворов в большинстве случаев нужно производить взвешивание. Очень часто взвешивание выполняют с точностью до 0,01 г, для этого используют теххимические весы. Главными частями этих весов являются колонка и коромысло. К коромыслу весов прикреплена стрелка-указатель, а за стрелкой находится шкала с делениями. За качанием коромысла наблюдают с помощью этой стрелки. В рабочее состояние весы приводят осторожным поворотом по часовой стрелке рукоятки арретирующего устройства*. К весам прилагается разновес. Разновесом называется набор гирек, а каждая гирька называется разновеской.

* Винт-крепление чашек весов.

Приступая к взвешиванию, прежде всего следует убедиться, что весы исправны и показаниям их можно верить. Для этого опускают арретир и наблюдают за качанием стрелки. Если отклонение стрелки в обе стороны от нуля шкалы равны или отличаются на 1-2 деления, то весы считаются верными. Если отклонение в одну из сторон будет больше, чем в другую, нужно отрегулировать весы, подвинчивая в ту или иную сторону грузики на концах коромысла. Убедившись в равновесии весов, приступают к взвешиванию.

Взвешиваемое вещество помещают на левую чашку весов, а на правую пинцетом кладут разновески. Разновески помещают на чашки весов в определенном порядке, начиная с самых крупных. Снимать и класть разновески следует только при арретированных* весах. Положив разновеску, освобождают арретир и следят за стрелкой весов. Если равновесия нет, вновь арретируют весы и прибавляют следующую порцию взвешиваемого вещества и продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Взвешивание можно считать законченным, когда отклонение стрелки в правую и левую стороны от средней черты шкалы станет одинаковым или будет отличаться менее чем на 1-2 деления.

После взвешивания ничего нельзя оставлять на весах. По окончании работы весы нужно привести в порядок – арретировать их, а разновески и пинцет уложить в футляр.

2. Определение плотности раствора с помощью ареометра.

Определение концентрации раствора по плотности

Концентрацию раствора (содержащего одно растворенное вещество) иногда характеризуют величиной его плотности, так как определенной плотности раствора при данной температуре соответствует определенное содержание вещества в растворе. Измерив плотность раствора, можно по таблицам найти его концентрацию. Плотность растворов определяют с помощью ареометра. Его применение основано на том, что плавающее тело погружается в жидкость до тех пор, пока масса вытесненной им жидкости не станет равна массе самого тела.

Ареометр представляет собой стеклянную трубку, нижняя расширенная часть которой заполнена металлической дробью, залитой слоем смолы. В узкой верхней части ареометра имеется шкала с делениями. То деление шкалы, до которого ареометр погружается в жидкость, показывает плотность этой жидкости.

Для определения плотности исследуемого раствора его наливают в стеклянный цилиндр. Размер цилиндра должен соответствовать размеру ареометра. Жидкость нельзя наливать в цилиндр до краев во избежание ее переливания при погружении ареометра. Уровень жидкости должен быть

* Закрепленных.

ниже края цилиндра на 3-4 см. Погружать ареометр в испытываемую жидкость следует осторожно, не касаясь стенок цилиндра. Ареометр не выпускают из рук до тех пор, пока не станет очевидным, что он плавает. Отсчет по делениям шкалы ареометра производят по нижнему мениску жидкости.

По окончании работы ареометр промывают в воде и, вытерев его насухо, убирают в специальный футляр. Измеренную плотность ($\rho_{\text{опыт}}$) необходимо записать в рабочую тетрадь.

От плотности раствора переходят к концентрации, пользуясь специальными таблицами (см. прил. 3). Если табличные данные точно не совпадают с показаниями ареометра, то концентрацию определяют методом интерполяции (определение промежуточной величины по двум известным крайним). Для вычисления концентрации раствора методом интерполяции можно воспользоваться формулой

$$\omega_{\text{опыт}} = \omega_1 + \frac{(\omega_2 - \omega_1) \cdot (\rho - \rho_1)}{\rho_2 - \rho_1},$$

где $\omega_{\text{опыт}}$ – массовая доля, вычисленная опытным путем, %;

ρ – плотность данного раствора, г/мл;

ρ_1 и ρ_2 – ближайшие значения плотностей растворов (см. прил. 3) с недостатком и избытком, соответственно, г/см³;

ω_1 и ω_2 – концентрации растворов, соответствующие плотностям ρ_1 и ρ_2 , %.

Ошибка опыта:

$$\Delta\omega = \frac{|\omega_{\text{теор}} - \omega_{\text{опыт}}|}{\omega_{\text{теор}}} \cdot 100 \%,$$

где $\omega_{\text{теор}}$ – теоретическое (заданное) значение массовой доли.

О п ы т 1. Приготовление растворов с заданной массовой долей.

Для приготовления раствора с заданной массовой долей (по вариантам) рассчитайте массы растворенного вещества и воды. На теххимических весах взвесьте необходимую массу растворяемого вещества и отмерьте мерным цилиндром дистиллированную воду. Навеску вещества и воду поместите в химический стакан (или колбу) и перемешивайте до полного растворения вещества, перенесите приготовленный раствор в цилиндр.

Определите ареометром плотность приготовленного раствора и его массовую долю, соответствующую плотности. Установите величину расхождения найденной концентрации с заданной.

Вычислите молярную, нормальную и моляльную концентрации. Определите титр и молярную долю приготовленного раствора.

Варианты заданий:

- 1.1. Приготовьте 120 г раствора с массовой долей хлорида натрия 3 %.
- 1.2. Приготовьте 90 г раствора с массовой долей хлорида натрия 5 %.
- 1.3. Приготовьте 110 г раствора с массовой долей хлорида натрия 2 %.
- 1.4. Приготовьте 130 г раствора с массовой долей хлорида натрия 1 %.
- 1.5. Приготовьте 100 г раствора с массовой долей хлорида натрия 4 %.
- 1.6. Приготовьте 110 г раствора с массовой долей карбоната натрия 3 %.
- 1.7. Приготовьте 100 г раствора с массовой долей карбоната натрия 5 %.
- 1.8. Приготовьте 130 г раствора с массовой долей карбоната натрия 2 %.
- 1.9. Приготовьте 140 г раствора с массовой долей карбоната натрия 1 %.
- 1.10. Приготовьте 120 г раствора с массовой долей карбоната натрия 12 %.

Пример 4. Приготовить 130 г раствора с массовой долей хлорида натрия 1,5 %. Измерить плотность полученного раствора, вычислить все остальные концентрации для этого раствора.

Для приготовления раствора необходимо:

1) вычислить массу хлорида натрия (NaCl) по формуле

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{раствора}) \cdot \omega(\text{NaCl}) / 100\% = 130 \cdot 1,5 / 100 = 1,95 \text{ г};$$

2) взвесить эту массу хлорида натрия на весах и перенести в коническую колбу вместимостью 250 мл;

3) вычислить массу воды для приготовления раствора по формуле

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{раствора}) - m(\text{NaCl}) = 130 - 1,95 = 128,05 \text{ г};$$

4) рассчитать объём воды учитывая, что плотность воды $\rho(\text{H}_2\text{O})$ равна 1 г/см^3 , по формуле $V(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}) = 128,05 / 1 = 128 \text{ см}^3$;

5) отмерить указанный в п.4 объём воды цилиндром и перенести воду в ту же колбу, в которую помещена масса хлорида натрия (см. п.2);

6) перемешать содержимое колбы круговым вращением колбы до полного растворения хлорида натрия. Перенести полученный раствор в цилиндр и измерить плотность данного раствора, $\rho(\text{раствора}) = 1,01 \text{ г/см}^3$.

7) Определяем молярную концентрацию $C(\text{NaCl})$ приготовленного раствора по формуле

$$C(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) / [M(\text{NaCl}) \cdot V(\text{раствора})] = \\ = 1,95 / (58,5 \cdot 0,129) = 0,26 \text{ моль/л},$$

где $V(\text{раствора}) = m(\text{раствора}) / \rho(\text{раствора}) = 130 / 1,01 = 129 \text{ см}^3 = 0,129 \text{ л}$.

8) Вычисляем нормальную концентрацию $C_{\text{эк}}(\text{NaCl})$ приготовленного раствора по формуле

$$C_{\text{эк}}(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl}) / [M_{\text{эк}}(\text{NaCl}) \cdot V(\text{раствора})] = \\ = 1,95 / (58,5 \cdot 0,129) = 0,26 \text{ моль/л} = 0,26 \text{ н.}$$

9) Находим молярную концентрацию приготовленного раствора по формуле

$$C_m(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl})/[M(\text{NaCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})] = 1,95/(58,5 \cdot 0,128) = 0,26 \text{ моль/кг.}$$

10) Вычисляем молярную долю хлорида натрия в приготовленном растворе по формуле

$$X_{(\text{NaCl})} = n(\text{NaCl})/[n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})] = 0,033/(0,033 + 7,114) = 0,005,$$

где $n(\text{в}) = m(\text{в})/M(\text{в})$.

11) Определяем титр приготовленного раствора по формуле

$$T_{(\text{NaCl})} = m(\text{NaCl})/V(\text{раствора}) = 1,95/129 = 0,015 \text{ г/см}^3.$$

Опыт 2. Приготовление растворов с заданной молярной или нормальной концентрацией.

Определите массу растворяемого вещества, необходимую для приготовления раствора (по вариантам). Рассчитанную массу вещества взвесьте на часовом стекле или в стаканчике на теххимических весах. В мерную колбу (на 100, 200 или 250 мл, в зависимости от варианта) вставьте воронку и перенесите в нее навеску вещества. Часовое стекло над воронкой обмойте небольшим количеством воды и смойте всю навеску в колбу. Постепенно добавляя воду и перемешивая жидкость легким круговым движением колбы, добейтесь полного растворения навески. Объем раствора при этом не должен превышать 2/3 объема колбы. Добавляя воду, доведите уровень жидкости в колбе до метки. Плотно закройте колбу пробкой и перемешайте раствор, перевернув несколько раз колбу вверх дном, держа ее за горлышко правой рукой и придерживая пробку большим пальцем.

Измерьте плотность раствора. Рассчитайте все остальные концентрации полученного раствора.

Варианты заданий:

- 2.1. Приготовьте 200 мл 0,6 М раствора хлорида натрия.
- 2.2. Приготовьте 100 мл 0,3 М раствора хлорида натрия
- 2.3. Приготовьте 250 мл 0,2 М раствора хлорида натрия
- 2.4. Приготовьте 100 мл 0,5 н раствора хлорида натрия.
- 2.5. Приготовьте 200 мл 0,4 н раствора хлорида натрия.
- 2.6. Приготовьте 100 мл 0,2 М раствора карбоната натрия.
- 2.7. Приготовьте 250 мл 0,3 М раствора карбоната натрия.
- 2.8. Приготовьте 100 мл 0,6 н раствора карбоната натрия.
- 2.9. Приготовьте 200 мл 0,5 н раствора карбоната натрия.
- 2.10. Приготовьте 250 мл 0,4 н раствора карбоната натрия.

Пример 5. Приготовить 250 мл 0,2 М раствора карбоната натрия (Na_2CO_3), измерить плотность полученного раствора, вычислить все остальные концентрации для этого раствора.

Для приготовления раствора необходимо:

1) вычислить массу карбоната натрия:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 106 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ л} = 5,3 \text{ г};$$

2) взвесить эту массу карбоната натрия на весах и перенести в мерную колбу вместимостью 250 мл, прилить дистиллированной воды, перемешать содержимое колбы круговым вращением до полного растворения карбоната натрия. Довести дистиллированной водой объём раствора до метки, указанной на горле колбы по нижнему мениску, перемешать.

3) Перенести полученный раствор в цилиндр и измерить плотность данного раствора.

4) Вычисление других концентраций приготовленного раствора проводить так, как указано в примере № 4, предварительно определив массу приготовленного раствора по формуле

$$m(\text{раствора}) = V(\text{раствора}) \cdot \rho(\text{раствора}).$$

Вопросы и задачи

1. Вычислите массы растворенных веществ, которые содержатся в:
а) 1,2 л раствора с молярной концентрацией азотной кислоты 0,25 М;
б) 2,7 л раствора с молярной концентрацией эквивалента карбоната калия 2 н.

2. Из 10 кг раствора с массовой долей сульфата калия 15 % выпариванием удалили 4 кг воды. Вычислите массовую и молярную доли сульфата калия в полученном растворе.

3. Какой объём раствора с массовой долей серной кислоты 94 % ($\rho=1,83 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 5 л раствора с молярной концентрацией серной кислоты 0,5 М?

4. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента гидроксида калия в растворе с массовой долей гидроксида калия 11 % ($\rho=1,1 \text{ г/см}^3$).

5. К 5 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 8 % ($\rho_1=1,09 \text{ г/см}^3$) прибавили 3 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 4 % ($\rho_2=1,05 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе, молярную концентрацию раствора.

6. Определите массовую долю растворенного вещества в растворе, содержащем: а) 1 моль гидроксида натрия и 5 моль воды; б) 0,1 моль нитрата кальция и 2 моль воды.

7. Вычислите массовую долю растворенного вещества в растворе, содержащем: а) 20 г нитрата калия и 210 г воды; б) 10 г карбоната натрия и 750 г воды.

8. Сколько литров раствора с массовой долей гидроксида калия 24 % ($\rho_1=1,08 \text{ г/см}^3$) можно приготовить из 20 л раствора с массовой долей гидроксида калия 48 % ($\rho_2=1,5 \text{ г/см}^3$)?

9. Вычислите массовую долю карбоната натрия в 2 н растворе этого соединения ($\rho=1,15 \text{ г/см}^3$).

10. Какой объем 2 М раствора Na_2CO_3 надо взять для приготовления 1 л 0,25 н раствора?

11. Сколько граммов Na_2SO_3 необходимо взять для приготовления 5 л раствора этой соли с массовой долей 10 % ($\rho=1,075 \text{ г/см}^3$)?

12. Сколько граммов раствора NaCl с массовой долей 30 % нужно добавить к 300 г воды, чтобы получить раствор соли с массовой долей 10 %?

13. Определите массовую долю (ω) раствора, полученного смешением 300 г раствора с $\omega=25 \%$ и 400 г раствора с $\omega=40 \%$.

14. Какой объем воды следует прибавить к 100 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 20 % ($\rho=1,14 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей 5 %?

15. К 500 мл раствора HNO_3 с массовой долей 32 % ($\rho=1,2 \text{ г/см}^3$) прибавили 1 л воды. Чему равна массовая доля полученного раствора?

16. Сколько миллилитров 0,5 М раствора H_2SO_4 можно приготовить из 15 миллилитров 2,5 М раствора?

17. Какой объем 6 М раствора HCl нужно взять для приготовления 25 миллилитров 2,5 М раствора HCl ?

Лабораторная работа № 5 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Теоретическое введение

Вещества, проводящие в расплавленном или в растворенном состоянии электрический ток, называются электролитами.

Электролиты являются проводниками второго рода. В растворе или расплаве они распадаются на ионы, благодаря чему и проводят электрический ток. Положительно заряженные частицы называются катионами и движутся к катоду, отрицательно заряженные ионы называются анионами и движутся к аноду.

Распад молекул электролита на ионы под действием полярного растворителя называется электролитической диссоциацией.

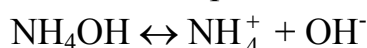
С точки зрения электролитической диссоциации кислоты – это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы водорода. Уравнение диссоциации кислоты записывается в виде:



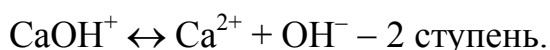
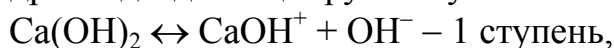
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



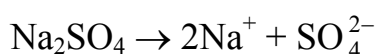
Гидроксиды – это электролиты, при диссоциации которых образуются ионы OH^- . Уравнение диссоциации гидроксида имеет вид:



Многокислотные гидроксиды диссоциируют ступенчато:

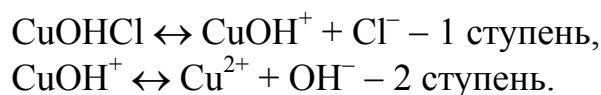


Соли – это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы и анионы. Средние соли диссоциируют на катионы металла и анионы кислотного остатка, причем нацело, независимо от числа катионов и анионов:



Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато с разрывом в первую очередь более полярной связи:





Растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации α , которая показывает долю диссоциированных молекул.

Степень диссоциации — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы N_d , к общему числу молекул в растворе N :

$$\alpha = N_d / N.$$

Степень электролитической диссоциации зависит от концентрации электролита и температуры раствора. При увеличении концентрации она уменьшается, а при повышении температуры возрастает.

По степени электролитической диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые.

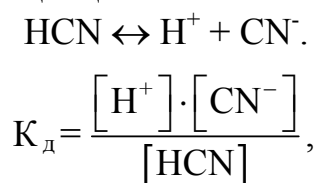
По современным представлениям, сильные электролиты диссоциированы в растворе практически полностью, то есть $\alpha \approx 1$. К сильным электролитам относятся почти все соли, гидроксиды металлов главных подгрупп I и II групп периодической системы (кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$) и некоторые кислоты (среди них наиболее распространенные HCl , HBr , HI , HNO_3 , HMnO_4 , H_2SO_4).

Отметим, что почти все соли являются сильными электролитами. Малорастворимые соли, растворяясь в незначительном количестве, тоже диссоциируют нацело. Такие вещества называются малорастворимыми сильными электролитами.

Равновесие диссоциации сильных электролитов практически полностью смещено вправо, и чаще диссоциацию в таких растворах записывают так:



Слабые электролиты диссоциируют в растворе лишь в некоторой степени ($\alpha \ll 1$). Равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами (ионное равновесие) в растворе слабого электролита характеризуется константой диссоциации:



где $[\text{HCN}]$ — концентрация кислоты, не подвергшейся диссоциации.

Константа диссоциации при данной температуре есть величина постоянная.

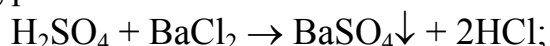
Согласно теории электролитической диссоциации все реакции, протекающие в водных растворах электролитов, сводятся к взаимодействию

между ионами. Такие реакции называются ионными, а уравнения этих реакций записываются в молекулярной и ионной формах.

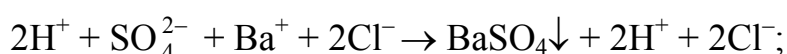
При написании ионных уравнений руководствуются следующим правилом: *сильные гидроксиды, сильные кислоты и растворимые соли записывают в виде ионов, а все остальные вещества – в виде молекул* (прил. 4 и 5). При этом, если вещество выпадает в осадок, это указывается знаком ↓, если выделяется газ – знаком ↑.

Например, реакцию между H_2SO_4 и BaCl_2 записывают в виде:

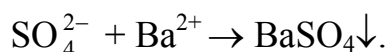
а) молекулярного уравнения



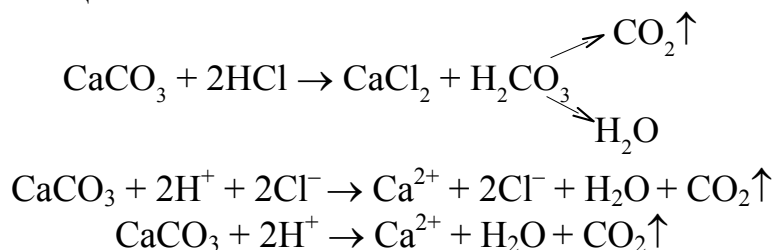
б) полного ионного уравнения с учетом диссоциации в растворе



в) сокращенного ионного уравнения, сократив одноименные ионы, в обеих частях уравнения,



В случае если в результате реакции образуется малорастворимое, неустойчивое или газообразное соединение, ионные реакции протекают практически до конца:



Экспериментальная часть

Опыт 1. *Смещение ионного равновесия при увеличении концентрации одного из ионов (в растворе слабого основания).*

Ход работы. В две пробирки налейте по 1-2 см³ раствора с массовой долей гидроксида аммония 1 % и добавьте по 3 капли фенолфталеина. В первую пробирку добавьте на 3/4 объема насыщенного раствора хлорида аммония, а во вторую – столько же воды. Объясните изменение окраски раствора.

Опыт 2. *Смещение ионного равновесия при увеличении концентрации одного из ионов (в растворе слабой кислоты).*

Ход работы. В пробирку налейте 2-3 см³ сильно разбавленной уксусной кислоты. Добавьте несколько капель раствора метилоранжа. Кислоту разлейте в две пробирки, добавьте к одной из них несколько кристалликов ацетата натрия. Объясните изменение окраски индикатора.

Опыт 3. *Влияние концентрации ионов водорода на скорость реакции.*

Ход работы. В одну пробирку налейте 1-2 см³ 0,1 М раствора хлороводородной кислоты, а в другую – столько же 0,1 М раствора уксусной кислоты. В каждую пробирку добавьте по одинаковому кусочку цинка. С какой кислотой реакция идет быстрее? Дать объяснение этому явлению.

Опыт 4. *Ионные реакции с образованием труднорастворимых соединений.*

Ход работы. В три пробирки налейте по 1-2 см³ растворов следующих солей: а) карбоната натрия и хлорида бария; б) сульфата меди и гидроксида натрия; в) йодида калия и нитрата свинца(II). Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, отметив цвета образующихся осадков.

Опыт 5. *Влияние реакции среды на диссоциацию амфотерного электролита.*

Ход работы. К раствору сульфата цинка осторожно по каплям прилейте раствор NaOH до образования осадка. Полученный осадок разлейте на две части и в первую пробирку прилейте избыток хлороводородной кислоты, а во вторую – избыток щелочи. Что наблюдается? Дать объяснение этому явлению.

Вопросы и задачи

1. Для устранения постоянной жесткости воды, которая вызывается растворенными в ней солями кальция и магния (в основном сульфатами и хлоридами), используется карбонат натрия. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций, происходящих при взаимодействии водных растворов указанных солей с карбонатом натрия. Для каждого случая укажите причину смещения равновесия в сторону прямой реакции.

2. Ионы тяжелых металлов удаляются из сточных вод в виде гидроксидов. Составьте и напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций, происходящих при обработке сточных вод гальванического цеха, которые содержат сульфаты меди(II), никеля(II) и железа(II), раствором гидроксида натрия. Для каждого случая укажите причину смещения равновесия в сторону прямой реакции.

3. Реакция нейтрализации кислых стоков щелочными выражается ионно-молекулярным уравнением $H^+ + OH^- = H_2O$. Какие кислоты и основания могут находиться в таких сточных водах? Напишите три молекулярных уравнения, соответствующих указанному ионному уравнению.

4. При магниальной коррозии бетона в морской воде, содержащей большое количество сульфатов и хлоридов магния, происходит взаимо-

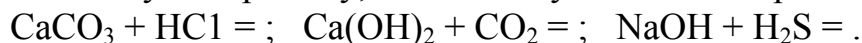
действие этих солей с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащимся в бетоне. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, происходящих при магниальной коррозии бетона.

5. При углекислотной коррозии бетона происходит взаимодействие гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащегося в бетоне, с водой и растворимым в ней углекислым газом (CO_2). Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, происходящих в процессе углекислотной коррозии бетона при избытке оксида углерода(IV) с образованием растворимого гидрокарбоната кальция.

6. Для улучшения свойств бетона (в частности его морозостойкости) применяют добавки различных солей, например K_2CO_3 , Na_2CO_3 . Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, происходящих при взаимодействии растворов K_2CO_3 и Na_2CO_3 с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащимся в бетоне.

7. Для устранения временной жесткости воды, вызываемой гидрокарбонатами кальция, можно использовать гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидроксид натрия NaOH и гидроксид калия KOH . Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, происходящих между указанными реагентами и гидрокарбонатом кальция. Укажите причину смещения равновесий в сторону прямой реакции.

8. Напишите в ионной форме уравнения следующих реакций и укажите в каждом случае причину, вызывающую смещение равновесия:

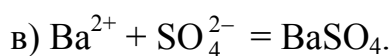
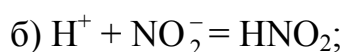
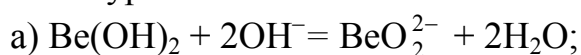


9. Карбонатные породы и строительные материалы, содержащие карбонат кальция, неустойчивы к действию сильных кислот. Реакция взаимодействия карбоната кальция с сильными кислотами выражается уравнением $\text{MgCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Напишите три молекулярных уравнения с разными кислотами, соответствующих данному уравнению. Укажите причины нестойкости карбоната кальция в растворах кислот.

10. Составьте молекулярные и ионные уравнения химических реакций, происходящих при добавлении к жесткой воде, содержащей гидрокарбонаты и хлориды кальция, следующих реагентов: а) Na_2CO_3 ; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

11. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



12. Какие из веществ (KHCO_3 , HNO_3 , Na_2S , CuCl_2) взаимодействуют с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.

13. Составьте молекулярные и ионные уравнения следующих реакций и укажите в каждом отдельном случае причину, вызывающую смещение равновесия: а) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} =$; б) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 =$; в) $\text{MgSO}_4 + \text{BaCl}_2 =$.

14. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций нейтрализации:

а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} =$; б) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN} =$; в) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_2 =$.

15. Какие из веществ ($\text{Al}(\text{OH})_3$; H_2SO_4 ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$) будут взаимодействовать с гидроксидом калия? Запишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.

16. Карбонатные породы и строительные материалы, содержащие карбонаты кальция и магния, неустойчивы к действию кислот. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия карбонатов кальция и магния с серной и хлороводородной кислотами.

17. Напишите в ионной форме уравнения реакций нейтрализации и укажите, какие из них протекают обратимо, а какие необратимо:

а) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$; б) $\text{HCN} + \text{KOH}$; в) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

18. Напишите в ионной форме уравнения следующих реакций, идущих в сторону образования малодиссоциированных или газообразных соединений: а) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$; б) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; в) $\text{KCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

19. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия между: а) $\text{Be}(\text{OH})_2$ и NaOH ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; в) ZnOHNO_3 и HNO_3 .

20. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями: а) $\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_3^{2-} = \text{CaSiO}_3$; б) $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{H}^+$; в) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Лабораторная работа № 6

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Теоретическое введение

Дистиллированная вода обладает определенной, хотя и очень низкой электропроводностью. Это объясняется тем, что вода диссоциирует на ионы по уравнению:



Вода является слабым электролитом (степень диссоциации при комнатной температуре 10^{-8}). Константа диссоциации воды равна:

$$K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}],$$

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ – концентрации ионов, моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]$ – концентрация недиссоциированных молекул воды, моль/л.

Концентрацию молекул воды в 1 л можно рассчитать, разделив массу воды на ее молярную массу: $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5$ моль/л. Поскольку эта величина постоянная (при определенной температуре), то можно записать:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] K_d = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – ионное произведение воды, равное 10^{-14} при температуре 298 К.

В нейтральной среде концентрации ионов H^+ и OH^- равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для характеристики кислотности среды введен специальный параметр – *водородный показатель*. Водородным показателем, рН, называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности или концентрации катионов водорода в растворе:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \text{ или } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

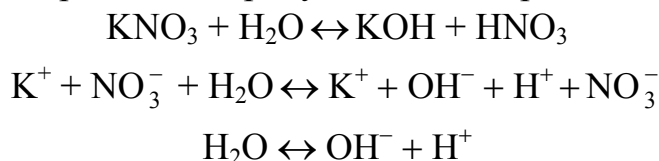
Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то среда кислая и $\text{pH} < 7$; если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – среда щелочная и $\text{pH} > 7$.

Если известно значение рН раствора, то легко подсчитать концентрации ионов H^+ и OH^- :

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{H}^+].$$

Гидролиз солей – это реакция обмена между ионами растворенной соли и водой, приводящая к образованию малодиссоциирующих продуктов и сопровождающаяся, как правило, изменением рН раствора.

При растворении соли, образованной сильным основанием и сильной кислотой (например KNO_3) равновесие диссоциации воды существенно не смещается, так как ионы такой соли с ионами H^+ и OH^- не могут образовывать малодиссоциированных продуктов. Это выражается уравнениями:



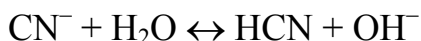
Согласно этим уравнениям единственным малодиссоциированным соединением в этой системе является вода, равновесие реакции практически нацелено на смещение влево, то есть гидролиза KNO_3 не происходит.

Иная картина наблюдается при растворении соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой (например, KCN , Na_2CO_3), или, наоборот, соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой (например, NH_4Cl , CuCl_2 и т.п.).

Рассмотрим гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным гидроксидом. В воде соль диссоциирует на ионы:



Цианид-ион является остатком слабой кислоты; поэтому ионы H^+ из воды будут частично связываться по схеме

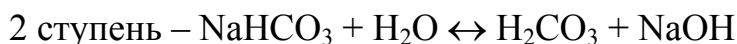
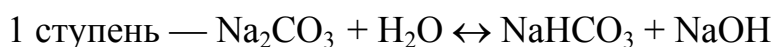


или в молекулярной форме



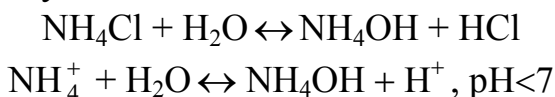
В результате гидролиза часть ионов водорода будет связана в малодиссоциированную кислоту, а в растворе будут накапливаться ионы OH^- , то есть $\text{pH} > 7$.

Чаще приходится иметь дело с гидролизом солей, содержащих многозарядные ионы, например Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , K_2SO_3 , Na_2S и т.п. При этом гидролиз идет ступенчато, причем преимущественно по 1-й ступени:

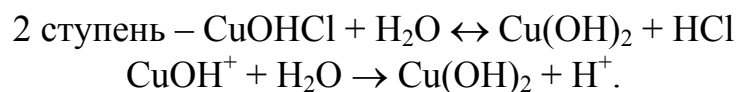
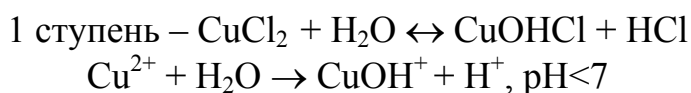


По второй ступени гидролиз практически не идет, так как в растворе уже существует избыток OH^- -ионов, образовавшийся на первой ступени гидролиза; поэтому равновесие второй реакции сдвинуто влево.

Гидролиз соли, образованной слабым гидроксидом и сильной кислотой, идет по следующей схеме:

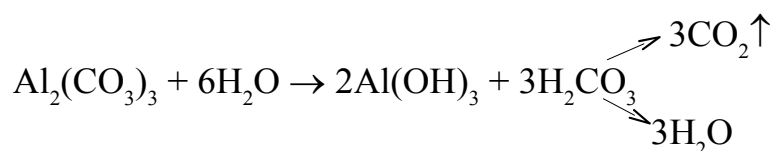
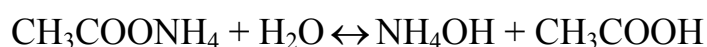


или для многозарядных катионов:



В этом случае гидролиз также преимущественно протекает по первой ступени, так как накопившиеся в результате гидролиза по первой ступени ионы H^+ сдвигают равновесие второй реакции влево согласно принципу Ле-Шателье.

Если в состав соли входят катион и анион, являющиеся остатками слабых электролитов, то гидролиз идет практически до конца.



Реакция среды в этом случае зависит от относительной силы кислоты и основания. Если $K_{\text{д(кисл)}} > K_{\text{д(гидр)}}$, то $\text{pH} < 7$; если $K_{\text{д(кисл)}} < K_{\text{д(гидр)}}$, то $\text{pH} > 7$. Ввиду обратимости процесса гидролиза это равновесие можно сместить либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения гидролиза. Увеличивают гидролиз разбавление раствора, повышение температуры и введение ионов, связывающих ионы, образовавшиеся в результате гидролиза. Чтобы уменьшить гидролиз, нужно снизить температуру, уменьшить разбавление и ввести ионы, одноименные с ионами, образовавшимися в результате гидролиза.

Экспериментальная часть

Опыт 1. *Изменение окраски индикаторов.*

Ход работы. В три пробирки налейте по 3 см³ дистиллированной воды и добавьте в первую пробирку несколько капель фенолфталеина, во вторую – несколько капель лакмуса, в третью – метилоранжа. Отметьте окраску индикаторов в воде. Добавьте в каждую пробирку кислоты. Наблюдайте изменение окраски индикатора в кислой среде, после этого влейте в каждую пробирку избыток раствора NaOH до изменения окраски индикатора. Затем заполните табл. 4.

Изменение окраски индикаторов в зависимости от реакции среды

Индикатор	Реакция среды		
	кислая $pH < 7$	нейтральная $pH = 7$	щелочная $pH > 7$
Фенолфталеин			
Лакмус			
Метилоранж			

Опыт 2. *Исследование реакции среды в растворах солей.*

Ход работы. В разные пробирки внесите несколько кристалликов карбоната натрия, хлорида натрия, сульфата железа(III). В каждую пробирку добавьте дистиллированной воды до растворения солей и испытайте реакцию среды с помощью индикатора (лакмуса или метилоранжа). Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном, ионном виде и укажите pH среды.

Опыт 3. *Полный гидролиз солей.*

Часто при взаимодействии двух солей в растворах из-за гидролиза вместо ожидаемых веществ образуются совсем другие продукты.

Ход работы. В три пробирки налейте по 1-2 см³ растворов следующих солей: хлорида железа(III), сульфата хрома(III) и сульфата алюминия. Во все три пробирки добавьте раствор карбоната натрия. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде. Для каких целей может быть использован полный гидролиз?

Опыт 4. *Влияние силы кислоты, образующей соль, на степень ее гидролиза.*

Ход работы. В две пробирки внесите (порознь) несколько кристалликов карбоната натрия и сульфита натрия. Соли растворите в дистиллированной воде. Затем в каждую пробирку добавьте по 3-4 капли фенолфталеина. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде.

В о п р о с ы и з а д а ч и

1. Составьте ионные и молекулярные уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и $CrCl_3$. (Каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца с образованием соответствующих оснований и кислоты.)

2. К раствору $FeCl_3$ добавили следующие вещества: а) HCl ; б) KOH ; в) $ZnCl_2$; г) Na_2CO_3 . В каких случаях гидролиз хлорида железа(III) усилится? Почему? Составьте ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.

3. Какие из солей ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaCl) подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

4. При смешивании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионным и молекулярным уравнениями.

5. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) NaOH ; в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната натрия усилится? Почему? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

6. Какое значение pH имеют растворы солей Na_2S , AlCl_3 , NiSO_4 ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

7. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2CO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

8. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей CH_3COOK , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZnSO_4 . Какое значение pH имеют растворы этих солей?

9. Какое значение pH имеют растворы солей K_2S , Na_3PO_4 , CuSO_4 ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

10. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей CuCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

11. Какие из солей ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , KCl) подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

12. К раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 ; б) KOH ; в) Na_2SO_3 ; г) ZnCl_2 . В каких случаях гидролиз сульфата алюминия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

13. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ? Почему? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

14. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионное и молекулярное уравнения происходящего совместного гидролиза.

15. Какие из солей (NaBr , K_2S , K_2CO_3 , CoCl_2) подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

16. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: NaCN или NaClO, CuCl₂ или ZnCl₂? Почему? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

17. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет: а) щелочную реакцию; б) кислую реакцию.

18. Какое значение pH имеют растворы следующих солей: K₃PO₄, Pb(NO₃)₂, Na₂S? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

19. Какие из солей (K₂CO₃, FeCl₃, K₂SO₄, ZnCl₂) подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

20. При смешивании растворов AlCl₃ и Na₂S каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионным и молекулярным уравнениями.

Лабораторная работа № 7

ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Теоретическое введение

Жесткость природных вод обусловлена содержанием в них солей кальция и магния. Формирование состава природных вод происходит в результате взаимодействия воды с горными породами, почвой, атмосферой. Содержащиеся в горных породах и почве известняк, мел CaCO_3 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ и другие минералы могут растворяться в воде.

Различают общую, временную, постоянную, карбонатную и некарбонатную жесткость. Общая жесткость природных вод характеризуется суммой концентраций ионов кальция и магния, выраженной в ммоль/дм³. Один миллимоль соответствует содержанию в 1 л воды 20,04 мг ионов Ca^{2+} и 12,15 мг ионов Mg^{2+} . По величине общей жесткости, ммоль/л, воду делят на следующие группы:

- 1) очень мягкая – до 1,5;
- 2) мягкая – от 1,5 до 3;
- 3) средней жесткости – от 3 до 5,4;
- 4) жесткая – от 5,4 до 10,7;
- 5) очень жесткая – более 10,7.

Жесткость воды, обусловленную гидрокарбонатами и карбонатами, называют карбонатной жесткостью. Сульфаты, хлориды, а также кальциевые и магниевые соли других кислот, гидроксиды кальция и магния характеризуют некарбонатную жесткость.

Постоянной жесткостью называется часть общей жесткости, остающаяся после кипячения воды при атмосферном давлении в течение определенного времени*.

Временной жесткостью называется часть общей жесткости, удаляющаяся кипячением воды при атмосферном давлении в течение определенного времени. Она равна разности между общей и постоянной жесткостью.

Присутствие в воде значительных количеств солей кальция или магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так, при использовании жесткой воды в котлах и других теплообменных аппаратах на поверхности последних образуется накипь. Накипь обладает малой теплопроводностью, что приводит к перерасходу топлива и перегреву металла. Использование жесткой воды для стирки тканей в текстильной промышленности, в прачечных и в быту обыкновенным мылом ведет к перерас-

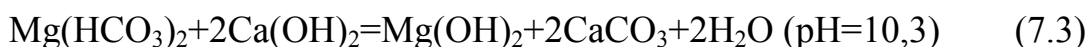
* Необходимо подчеркнуть, что постоянная жесткость характеризует жесткость, сохраняющуюся в воде после ее кипячения. Добавление в воду соды, извести и других реагентов приводит к снижению величины постоянной жесткости.

ходу мыла и к ухудшению качества стирки тканей. Это объясняется тем, что ионы кальция и магния с мылами, представляющими собой соли жирных кислот ($C_{17}H_{35}COONa$ и др.), образуют нерастворимые в воде соединения, осаждающиеся на поверхности тканей.

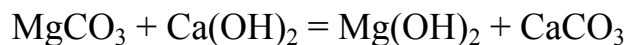
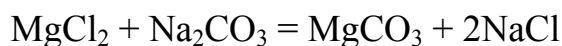
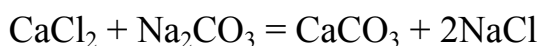
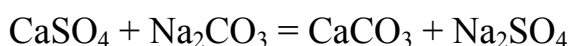
Приведенные примеры указывают на необходимость удаления из воды, применяемой для различных технических целей, солей кальция и магния.

Методы умягчения воды. Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется ее умягчением. Умягчение сводится к уменьшению концентрации кальциевых и магниевых солей в воде. Существующие методы умягчения воды можно разделить на 3 группы: реагентные, термические и умягчение воды методом ионного обмена. К реагентным методам относятся: известковый, известково-содовый, фосфатный и др.

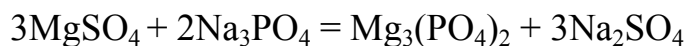
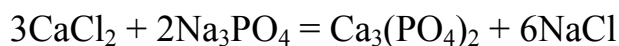
Известковый метод умягчения воды. Сущность данного метода заключается в переводе заметно растворимых гидрокарбонатов кальция и магния в труднорастворимые соединения в результате их взаимодействия с известью $Ca(OH)_2$. Химические реакции, происходящие при известковании воды, можно описать следующими уравнениями:



Известково-содовый метод умягчения воды. Сущность метода заключается в обработке воды двумя реагентами: известью $Ca(OH)_2$ (см. уравнения реакций (7.1)-(7.4)) и содой Na_2CO_3 :



Фосфатный метод умягчения воды. В этом методе в качестве реагентов используют обычно кристаллогидрат ортофосфата натрия $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ и гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 . Происходящие при фосфатном умягчении воды химические реакции описываются следующими уравнениями:



Умягчение воды методом ионного обмена. Для умягчения воды используют иониты (вещества, способные к обмену входящих в их состав ионов на ионы контактирующего с ними раствора). Примерами ионитов являются глаукониты, гумусовые угли, сульфированные угли и синтетические ионообменные смолы.

По характеру своего действия ионообменные вещества подразделяют на катиониты и аниониты. Вещества, обменивающие катионы, называются катионитами, а обменивающие анионы – анионитами.

Катиониты диссоциируют на катионы, способные к ионному обмену (например, Na^+ и H^+):



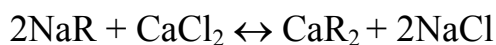
где R^- – анион активной группы, фиксированный на полимере.

Диссоциацию анионита можно представить схемой

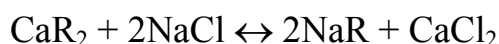


где R^+ – катион активной группы, фиксированный на матрице.

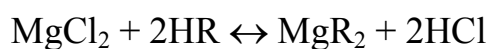
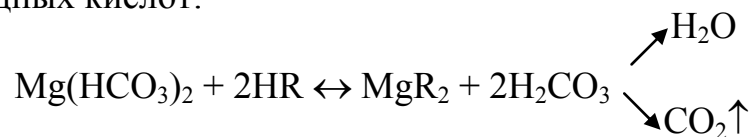
Na-катионирование. Умягчение воды в этом процессе происходит в результате замены в эквивалентном количестве ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в обрабатываемой воде, на ионы Na^+ -катионита. Схемы уравнения реакций обмена при Na-катионировании можно представить следующим образом:



Регенерацию фильтров в этом случае производят раствором хлорида натрия:



H-катионирование. Сущность этого метода заключается в том, что ионы водорода H-катионита обмениваются на содержащиеся в воде ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . При этом в обработанной воде появляется эквивалентное количество свободных кислот:



Для снижения избыточной кислотности воду нейтрализуют гидроксидом натрия.

Определение жесткости воды имеет большое практическое значение и широко применяется в различных отраслях народного хозяйства.

Существуют различные способы определения жесткости. В большинстве из них используется объемный анализ, который основан на точном измерении объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию. Методика выполнения работы заключается в том, что к раствору определяемого вещества 1 постепенно добавляют раствор вещества 2 известной концентрации. Эта операция называется титрованием. Добавление раствора вещества 2 продолжают до тех пор, пока его количество не станет эквивалентным количеству реагирующего с ним вещества 1. Этот момент титрования называют точкой эквивалентности. Точку эквивалентности устанавливают по показаниям специальных приборов либо с помощью индикаторов.

Так как вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах, в точке эквивалентности произведения объемов реагирующих веществ на молярные концентрации эквивалентов равны между собой:

$$C_{\text{эк}(1)}V_1 = C_{\text{эк}(2)}V_2, \quad (7.5)$$

где $C_{\text{эк}(1)}$ и V_1 – молярная концентрация эквивалента (моль/л) и объем (л) раствора вещества 1;

$C_{\text{эк}(2)}$ и V_2 – то же для раствора вещества 2.

По уравнению (7.5) находим молярную концентрацию эквивалента вещества 1:

$$C_{\text{эк}(1)} = \frac{C_{\text{эк}(2)}V_2}{V_1}. \quad (7.6)$$

Если концентрацию вещества 1 необходимо выразить в ммоль/л, то формула (7.6) имеет вид:

$$C_{\text{эк}(1)} = \frac{C_{\text{эк}(2)}V_2 10^3}{V_1}. \quad (7.7)$$

Формулу (7.7) используют при определении жесткости воды, определяемой методом объемного анализа.

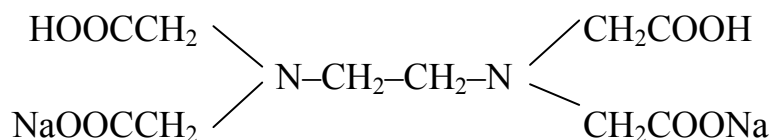
Экспериментальная часть

Приборы: штативы с бюретками – 6 шт., колбы конические – 6 шт., цилиндры мерные вместимостью 100 см³ – 2 шт., пробирки мерные – 2 шт., штатив с пробирками.

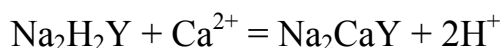
Реактивы: аммиачный буферный раствор; растворы: трилона Б, эриохрома черного и мыла.

Опыт 1. *Определение общей жесткости воды комплексометрическим методом.*

Распространенным методом определения общей жесткости воды является комплексометрический метод, основанный на образовании ионами Ca^{+2} и Mg^{+2} прочных соединений с трилоном Б, представляющим собой динатриевую соль этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА, схематично H_4Y):



Если обозначить формулу трилона Б как $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, то схему образования комплексона кальция можно записать следующим образом:



Для смещения равновесия вправо, то есть в сторону образования комплексона, вводят щелочь или буферный раствор.

В качестве индикатора при определении жесткости используют эриохром черный. В щелочной среде ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют с эриохромом черным комплексы красного цвета, менее прочные, чем комплексоны этих металлов с трилоном Б. При титровании пробы воды раствором трилона Б в присутствии эриохрома черного красные комплексы кальция и магния с эриохромом разрушаются, образуются более прочные комплексоны этих металлов с трилоном Б, не имеющие окраски. Поэтому в точке эквивалентности красная окраска раствора переходит в синюю, обусловленную окраской аниона индикатора.

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 отмерьте пипеткой или мерным цилиндром 100 см^3 исследуемой воды. Добавьте 5 см^3 аммиачного буферного раствора, 5-8 капель эриохрома черного и титруйте рабочим раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в синюю. В конце титрования рабочий раствор трилона Б следует прибавлять по каплям, энергично перемешивая. Запишите результаты титрования.

Общую жесткость воды определяют по формуле

$$C_{\text{общ}} = \frac{V_1 C_{\text{эк}} \cdot 10^3}{V_2}, \quad (7.8)$$

где $C_{\text{общ}}$ – общая жесткость воды, ммоль/л;

V_1 – объем рабочего раствора трилона Б, пошедший на титрование, см^3 ;

$C_{\text{эк}}$ – молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б, моль/л;

V_2 – объем исследуемой воды, см^3 .

Опыт 2. *Определение постоянной жесткости воды комплексометрическим методом.*

В коническую колбу вместимостью 250 см³ отмерьте пипеткой или мерным цилиндром 100 см³ исследуемой воды. Термостойким карандашом по стеклу отметьте уровень воды в колбе. Закройте колбу воронкой и кипятите 30 мин. По мере испарения воды в колбу осторожно приливайте дистиллированную воду. После охлаждения профильтруйте кипяченую воду через фильтр в чистую сухую колбу, 2-3 раза промойте фильтр небольшим количеством дистиллированной воды. К профильтрованной пробе воды добавьте 5 см³ аммонийной буферной смеси, 5-8 капель эриохрома черного и титруйте рабочим раствором ЭДТА до перехода вишнево-красной окраски в синюю.

Постоянную жесткость вычисляют по формуле

$$C_{\text{пост}} = \frac{V_1 C_{\text{эк}} \cdot 1000}{V_2}, \quad (7.9)$$

где $C_{\text{пост}}$ – постоянная жесткость, ммоль/л;

V_1 – объем рабочего раствора ЭДТА, пошедший на титрование пробы воды, см³;

$C_{\text{эк}}$ – молярная концентрация эквивалента раствора ЭДТА;

V_2 – объем пробы воды, см³.

Устраняемую жесткость вычисляют по формуле

$$C_{\text{устр}} = C_{\text{общ}} - C_{\text{пост}}. \quad (7.10)$$

Опыт 3. *Получение и свойства жесткой воды.*

Насыпьте в колбу вместимостью 100 см³ на кончике ножа хлорид или сульфат кальция или магния. Возьмите 4 пробирки и налейте в каждую из них по 2 см³ воды: в первую – полученной жесткой; во вторую – водопроводной; в третью – кипяченой; в четвертую – дистиллированной. Затем в каждую пробирку прилейте по каплям из бюретки мыльный раствор до получения устойчивой пены, встряхивая пробирку после каждой капли. Определите число капель, необходимых для образования пены в той или иной воде.

Полученные результаты запишите в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Свойства жесткой воды

Пробирки	Число капель мыльного раствора до образования пены
С жесткой водой	
С водопроводной водой	
С кипяченой водой	
С дистиллированной водой	

Примеры решения задач

Пример 1. Определить жесткость воды, если в 200 л ее содержится 36 г сульфата магния.

Решение. Жесткость воды определяем по формуле

$$C_{\text{ж}} = 10^3 \cdot m / M_{\text{эк}} V, \quad (7.11)$$

где $C_{\text{ж}}$ – жесткость воды, ммоль/л;

m – масса соли, г;

$M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалента соли, г/моль; $M_{\text{эк}} = M/z$ (M – молярная масса соли; z – число атомов металла, умноженное на его валентность);

V – объем воды, л;

10^3 – коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

Так как молярная масса эквивалента сульфата магния составляет $120/2 = 60$ г/моль, жесткость воды

$$C_{\text{ж}} = 10^3 \cdot 36 / 60 \cdot 200 = 3 \text{ ммоль/л.}$$

Пример 2. Сколько граммов сульфата кальция содержится в 500 л воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 2 ммоль/дм³.

Решение. Молярная масса эквивалента сульфата кальция равна $136/2 = 68$ г/моль. Из формулы (7.11) найдем массу сульфата кальция:

$$m = C_{\text{ж}} M_{\text{эк}} V / 10^3 = 2 \cdot 68 \cdot 500 / 10^3 = 68 \text{ г.}$$

Пример 3. Какую массу гидроксида кальция необходимо взять для умягчения 100 л воды, временная жесткость которой равна 4 ммоль/л?

Решение. По закону эквивалентов, на устранение временной жесткости, равной 4 ммоль/дм³, расходуется такое же число молей эквивалента гидроксида кальция. Так как молярная масса эквивалента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна $74/2 = 37$ г/моль, из формулы (7.11) найдем массу гидроксида кальция, необходимую для умягчения 100 дм³ воды:

$$m = 4 \cdot 37 \cdot 100 / 10^3 = 14,8 \text{ г.}$$

Пример 4. Вычислить жесткость воды, если на титрование 0,1 л этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, израсходовано 6,25 см³ раствора хлороводорода HCl с молярной концентрацией эквивалента $C_{\text{эк}} = 0,08$ моль/л.

Решение. По формуле (7.7) найдем жесткость воды (или количество вещества эквивалента гидрокарбоната кальция, содержащееся в 0,1 дм³ воды):

$$C_{\text{эк}} = 0,08 \cdot 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 / 0,1 = 5 \text{ ммоль/л.}$$

Вопросы и задачи

1. Присутствием каких солей в природной воде обуславливается ее жесткость?
2. Почему при нагревании воды снижается ее жесткость?
3. Почему жесткость, обусловленная присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, называется временной или устранимой?
4. Что такое общая жесткость воды?
5. В каких единицах измеряется жесткость воды?
6. Какая вода называется мягкой, средней жесткости, жесткой и очень жесткой?
7. Какие химические реакции происходят при добавлении к жесткой воде: а) Na_2CO_3 ; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в) NaOH ?
8. В чем заключаются отрицательные стороны применения жесткой воды?
9. Почему использование жесткой воды приводит к коррозии паровых котлов и теплообменников?
10. Перечислите методы умягчения воды.
11. В чем заключается ионообменный способ устранения жесткости воды?
12. Почему употребление жесткой воды при стирке белья вызывает большой расход мыла?
13. Чем объяснить образование накипи при использовании жесткой воды?
14. Какую жесткость воды можно устранить термическим методом?
15. В 5 м^3 содержится 300 г сульфата магния. Вычислите жесткость этой воды.
16. Чему равна жесткость воды, в 3 л которой содержится 0,3 г гидрокарбоната магния?
17. Вычислите жесткость воды, зная, что в 20 л ее содержится 3,64 г гидрокарбоната кальция.
18. Чему равна жесткость 0,005 М раствора хлорида кальция?
19. Чему равна жесткость 0,01 н раствора хлорида магния?
20. Жесткость воды равна 3,5 ммоль/л. Какую массу соды необходимо добавить к 2 м^3 воды, чтобы устранить эту жесткость?
21. Чему равна жесткость раствора сульфата магния с массовой долей 1 % (плотность раствора можно считать равной 1 г/см^3)?
22. К 3 м^3 воды для устранения жесткости добавили 477 г карбоната натрия. Какова жесткость воды?

Лабораторная работа № 8 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Теоретическое введение

Гетерогенная система, состоящая из двух (и более) фаз, одна из которых распределена в виде очень мелких частиц в другой, называется *дисперсной системой* (ДС). Раздробленное вещество называется *дисперсной фазой*, а вещество, в котором распределена дисперсная фаза, – *дисперсионной средой*.

Суспензиями называются системы, состоящие из раздробленных твердых частиц в жидкости. К ним относятся строительные (цементные и известковые) "растворы", флотационные шламы, пигменты в органических растворителях, а также почвы, грунты и глиняное тесто.

Такие же системы с размером частиц дисперсной фазы менее 1 мкм называются *золями* (или коллоидными растворами).

Эмульсиями называют системы, в которых обе фазы являются жидкими. Различают эмульсии прямые (М/В) – дисперсия масла в воде, например молоко или сливки, и обратные (В/М) – дисперсия воды в масле, например нефтяные эмульсии, маргарин, парфюмерные кремы.

Пена – это дисперсная система, состоящая из пузырьков газа в жидкости (водном растворе). Пены широко распространены в производстве и в быту: противопожарные пены, пенобетон, пеногипс, пены в производстве целлюлозы, бумаги, в ферментативных производствах и др.

Коллоидные растворы (золи) вследствие очень малого размера частиц дисперсной фазы внешне очень похожи на истинные растворы. Частицы в таких системах не оседают и не видны не только невооруженным глазом, но и в обычный микроскоп, легко проходят через обычную фильтровальную бумагу. Отличительной чертой коллоидных растворов является оптическая неоднородность (в отраженном свете они имеют мутноватый вид). Яркий пучок света, проходящий через коллоидный раствор, вследствие светорассеивания образует опалесцирующий световой конус (эффект Тиндаля) (рис. 2).

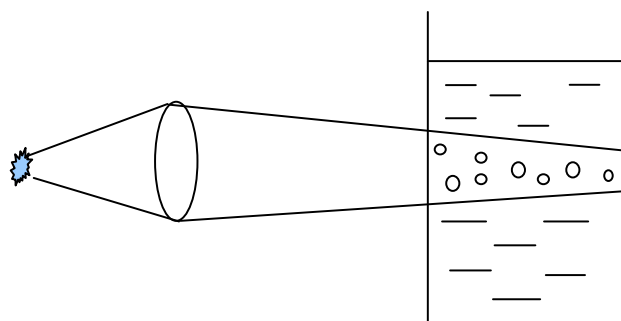


Рис. 2. Прибор для наблюдения эффекта Тиндаля

Только некоторые дисперсные системы являются термодинамически устойчивыми – это растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) и высокомолекулярных соединений (ВМС). Они образуются самопроизвольно и называются лиофильными.

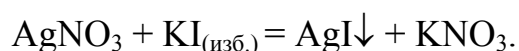
Большинство дисперсных систем термодинамически неустойчивые (лиофобные) вследствие большого избытка поверхностной энергии. Они не могут получаться самопроизвольно, и их устойчивость подразделяется на два вида: устойчивость к осаждению (кинетическая или седиментационная) и устойчивость к коагуляции и коалесценции (агрегативная устойчивость). Коагуляцией называется слипание частиц, коалесценцией – слияние двух частиц (капель или пузырей).

Кинетической устойчивостью обладают только системы с очень малым размером частиц (коллоиды). Она обусловлена вовлечением коллоидных частиц молекулами дисперсионной среды в тепловое броуновское движение.

Агрегативная устойчивость определяется энергией молекулярного притяжения и энергией электростатического отталкивания частиц.

Важным свойством частиц дисперсной фазы является возникновение заряда на поверхности частиц вследствие избирательной адсорбции (концентрирования) ионов электролитов на поверхности раздела или диссоциации поверхностных молекул.

Рассмотрим получение золя AgI в результате химического взаимодействия AgNO₃ с избытком KI:

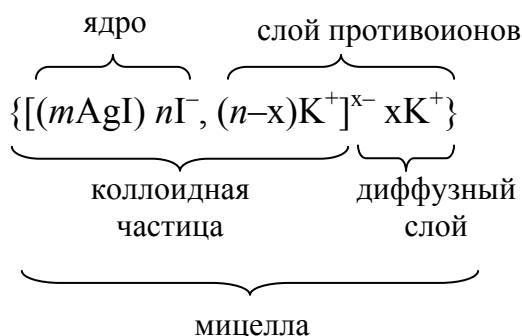


Элементы твердой фазы называются *агрегатами*, а электролит, взятый в избытке, называется *стабилизатором*. На поверхности агрегатов (AgI) адсорбируются ионы стабилизатора (KI), образуя двойной электрический слой (ДЭС). Агрегат вместе с ДЭС называется *мицеллой*.

ДЭС представляет собой два слоя ионов стабилизатора. Первым слоем адсорбируются те ионы, которые достраивают кристаллическую решетку, образуют *ядро* мицеллы. В данном случае это ионы I⁻. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы противоположного знака (*противоионы*, в данном случае K⁺). Это второй слой ДЭС. Часть противоионов (*n-x*) образует прочносвязанный с ядром плотный слой, другая же часть (*x*) ионов вследствие диффузии образует диффузный слой противоионов.

Ядро мицеллы вместе с плотным слоем противоионов представляет собой заряженную *коллоидную частицу* (или *гранулу*).

Формула мицеллы может быть представлена в следующем виде:



Здесь m – равное количество ионов Ag^+ и Γ^- , образующих агрегат;
 n – количество избыточных адсорбированных ионов Γ^- (потенциалоопределяющих ионов), обычно $m \gg n$.

Образование крупных агрегатов из слипшихся частиц называют коагуляцией. Коагуляция может наступить под действием различных факторов: изменения температуры, механического воздействия, добавок электролитов и т.д. Из них наиболее важным является добавление электролитов, которые сжимают диффузный слой ДЭС и уменьшают общий заряд мицеллы.

Коагулирующим действием обладает ион, имеющий заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Чем выше заряд (валентность) коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность (*правило Шульце – Гарди*).

Смачивание и адсорбция. Все конденсированные фазы (жидкость, твердое тело) обладают избыточной поверхностной энергией. Избыточная поверхностная энергия, отнесенная к единице площади поверхности, называется поверхностным натяжением (для границы твердое тело/газ $\sigma_{\text{ТГ}}$ или жидкость/газ $\sigma_{\text{ЖГ}}$) или межфазным натяжением (для границы твердое тело/жидкость $\sigma_{\text{ТЖ}}$ или жидкость/жидкость $\sigma_{\text{ЖЖ}}$).

При контакте твердого тела с каплей жидкости, в зависимости от величин $\sigma_{\text{ЖГ}}$, $\sigma_{\text{ТГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$, капля принимает различную форму (рис. 3).

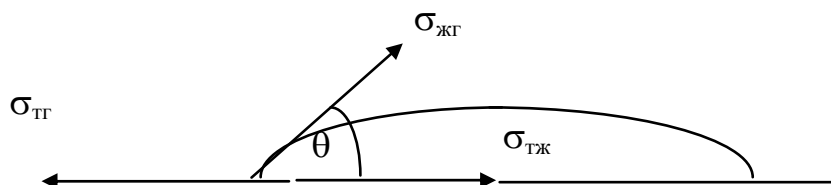


Рис. 3. Капля жидкости на твердой поверхности в газовой фазе:
 $\sigma_{\text{ТГ}}$, $\sigma_{\text{ЖГ}}$ – поверхностное натяжение на границе твердая фаза/газ и жидкость/газ;
 $\sigma_{\text{ТЖ}}$ – межфазное натяжение на границе раздела твердого тела с жидкостью;
 θ – краевой угол

Угол между твердой поверхностью и касательной к поверхности капли в точке трехфазного контакта называется *краевым углом* θ . Если $\theta < 90^\circ$, происходит растекание капли по поверхности (смачивание поверхности твердого тела), если $\theta > 90^\circ$ – несмачивание. Поверхность, смачиваемая водой, называется гидрофильной, не смачиваемая водой, – гидрофобной.

Условия смачивания можно регулировать с помощью ПАВ, превращая гидрофильные поверхности в гидрофобные (стекло + катионные ПАВ) и, наоборот, гидрофобные в гидрофильные (парафин + мыла).

Самопроизвольное концентрирование ПАВ на поверхностях раздела фаз называется *адсорбцией* (выражается в моль/см² или моль/г). Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом. Хорошими адсорбентами являются древесный уголь, силикагель, алюмогель, некоторые виды глины). Адсорбирующееся вещество называют адсорбатом.

Адсорбция – экзотермический и обратимый процесс, сопровождающийся десорбцией. С повышением температуры адсорбция уменьшается. Адсорбция широко используется для извлечения ценных веществ и для очистки жидкостей и газов.

Экспериментальная часть

Опыт 1. *Получение коллоидных растворов.*

а) Получение коллоидного раствора гидроксида железа при гидролизе соли железа.

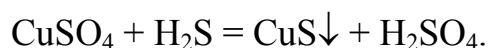
Опыт основан на реакции гидролиза хлорида железа(III), которая при нагревании протекает до конца:



В стакан вместимостью 50 см³ налейте 20 см³ дистиллированной воды. Поставьте стакан на сетку и нагрейте воду до кипения, после чего горелку отставьте. В приготовленную воду добавьте 3-5 см³ 2%-го раствора хлорида железа(III), осторожно помешайте стеклянной палочкой, прокипятите содержимое стакана в течение 2-3 минут, часть полученного золя налейте в пробирку. Наблюдайте эффект Тиндаля. Золь сохраните. Напишите формулу мицеллы, учитывая, что ядро мицеллы золя образуют молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а стабилизатором является FeCl_3 .

б) Получение золя сульфида меди.

Опыт основан на реакции



Налейте в пробирку до 2/3 объема сероводородной воды (раствор H_2S) и внесите в нее 1 каплю раствора сульфата меди. Плотнo закройте пробирку и взболтайте содержимое. Часть полученного раствора налейте в про-

бирку и наблюдайте эффект Тиндаля. Составьте формулу мицеллы сульфида меди (H_2S в избытке), учитывая, что на поверхности коллоидной частицы адсорбируются ионы HS^- , получающиеся в растворе при диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени.

Опыт 2. Коагуляция коллоидных растворов.

а) Коагуляция золя гидроксида железа при действии электролита.

В три пробирки налейте по 5 см^3 золя гидроксида железа, полученного в опыте 1. В каждую пробирку приливайте по каплям до помутнения растворы солей одинаковой концентрации: в первую – хлорид натрия, во вторую – сульфат натрия, в третью – фосфат натрия. Запишите объем раствора каждой соли, при добавлении которого происходит помутнение золя. В какой пробирке помутнение наступает раньше? Объясните это явление.

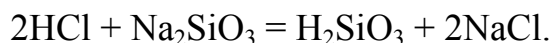
б) Взаимная коагуляция зольей.

Налейте в пробирку 3 см^3 золя сульфида меди, полученного в опыте 1,б, и добавьте такой же объем золя гидроксида железа, полученного в опыте 1,а. Наблюдайте образование осадка – продукта взаимной коагуляции зольей. Почему произошла коагуляция?

Опыт 3. Получение и свойства гелей.

а) Получение гидрогеля кремниевой кислоты.

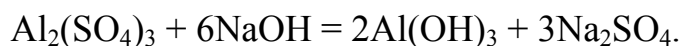
К $0,1 \text{ н}$ раствору хлороводородной кислоты медленно приливайте при помешивании раствор силиката натрия до тех пор, пока вся жидкость не загустеет. Уравнение реакции:



Опыт целесообразно повторить, прибавляя меньший объем раствора силиката натрия к более разбавленному раствору соляной кислоты. Полученные таким образом гели кремниевой кислоты неустойчивы и быстро подвергаются синерезису, то есть разделению студня на 2 части: концентрированный гель и более или менее чистую жидкость – дисперсионную среду, которая как бы выжимается в результате сближения коллоидных частиц. Более склонны к синерезису разбавленные гели.

б) Получение геля гидроксида алюминия.

Налейте в пробирку $3\text{-}5 \text{ см}^3$ 10% -го раствора сульфата алюминия и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до образования геля. Уравнение реакции:



Затем пробирку сильно встряхните и убедитесь, что гель перешел в золь. Явление перехода геля в золь под действием механического воздействия (например встряхивания) называется тиксотропией.

Опыт 4. Получение суспензии.

В две пробирки до половины налейте водопроводную воду, внесите в каждую из них немного цемента. В одну из пробирок добавьте несколько капель раствора ПАВ (по указанию преподавателя) и оставьте для контроля. Затем содержимое пробирок энергично взболтайте и дайте отстояться суспензии, заметьте время от начала отстаивания до осветления жидкости над осадком. Объясните наблюдаемые явления.

Опыт 5. Применение коагуляции.

В двух пробирках приготовьте суспензию глины в воде. В обе пробирки внесите по 1-2 см³ насыщенного раствора гидрокарбоната натрия NaHCO₃ для подщелачивания природной воды. В одну пробирку влейте 3-4 см³ концентрированного раствора сульфата алюминия, в другую (оставленную для сравнения) – столько дистиллированной воды, чтобы объемы в обеих пробирках стали одинаковыми. Содержимое пробирок одновременно энергично взболтайте, а затем дайте отстояться. Через 10-15 мин отметьте, в какой пробирке быстрее осели взвешенные частицы. Объясните это. Какова роль сульфата алюминия? Где этот прием используется в технике?

Опыт 6. Получение эмульсии типа М/В.

В две пробирки до 1/2 объема налейте воды и в каждую внесите по 1-1,5 см³ масла. В одну из пробирок добавьте 1%-й раствор мыла. Обе пробирки плотно закройте пробками и энергично взбалтывайте содержимое в течение 2-3 мин, после чего пробирки поставьте в штатив и заметьте время, за которое эмульсия расслоится. Раствор мыла добавляется для повышения устойчивости эмульсии, мыло адсорбируется на поверхности капель масла и препятствует их слиянию (коалесценции).

Опыт 7. Получение и свойства пен.

В цилиндр вместимостью 50-100 см³ налейте 10 см³ воды и добавьте ПАВ, например 0,1 см³ ОП-10. Встряхивайте эту смесь в течение 10-20 с. После прекращения встряхивания включите секундомер, одновременно отметив объем пены. Наблюдайте изменение объема пены во времени. Затем опыт повторите, разбавляя раствор в 2 и 10 раз. Полученные результаты занесите в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Свойства пен

Концентрация мыла					
C ₁		C ₂ = C ₁ /2		C ₃ = C ₁ /10	
Время, с	Объем пены, см ³	Время, с	Объем пены, см ³	Время, с	Объем пены, см ³

Сделайте вывод о зависимости максимального объема образовавшейся пены от концентрации поверхностно-активного вещества.

Опыт 8. Адсорбция.

а) Адсорбционная способность угля.

В одну пробирку налейте дистиллированную воду, окрасьте ее несколькими каплями фиолетовых чернил, в другую – сероводородную воду (раствор H_2S). Всыпьте в каждую пробирку по 0,5 г измельченного древесного угля, закройте пробирки пробками и энергично взболтайте. Через несколько минут отфильтруйте уголь через складчатый бумажный фильтр. Имеют ли окраску и запах фильтраты (т.е. отфильтрованные жидкости)?

б) Адсорбционное свойство угля.

Проделайте качественную реакцию на ион свинца: внесите в пробирку несколько капель 0,001 н раствора $Pb(NO_3)_2$ и несколько капель раствора КJ. Наблюдайте выпадение желтого осадка PbJ_2 . Затем внесите в пробирку несколько капель раствора $Pb(NO_3)_2$ и прибавьте 3-4 микрошпателя активированного угля. Содержимое перемешайте, отфильтруйте, к фильтрату прибавьте несколько капель раствора КJ. Выпадет ли желтый осадок PbJ_2 в этом случае?

Опыт 9. Процесс смачивания.

В пробирку налейте 3-4 см³ водопроводной воды и внесите в нее немного парафинированной алюминиевой пудры. Смачивается ли пудра водой? Внесите в пробирку несколько капель раствора какого-либо ПАВ (додецилсульфат, сульфанол, ОП-7, ОП-10), содержимое пробирки перемешайте и наблюдайте явление смачивания. Объясните, почему гидрофобная поверхность частиц стала гидрофильной. Где используется алюминиевая пудра?

Опыт 10. Флотация.

2 г порошка серы с диаметром частиц меньше 0,25 мм смешайте с 2 г чистого и мелкого песка. Смесь всыпьте в цилиндр, в котором находится 100 см³ воды, и тщательно взболтайте. Весь песок и большая часть серы (окисленной с поверхности) тонет. Прилейте в цилиндр 10-12 капель 5%-го раствора бутилового спирта и тщательно взболтайте. Что всплывет на поверхность жидкости? Какое значение имеет флотация?

Вопросы и задачи

1. Как можно отличить коллоидный раствор от истинного?
2. Чем объясняется устойчивость лиофобных золей?
3. Какой процесс называется коагуляцией и какой – седиментацией?
4. Какими способами можно вызвать коагуляцию коллоидного раствора?
5. Составьте формулу мицеллы сульфида кадмия, полученного в избытке H_2S . Какой из указанных ниже электролитов обладает наибольшей коагулирующей способностью по отношению к данному золю: NaCl , Na_3PO_4 , CaCl_2 ?
6. Что такое гранула, мицелла?
7. Что такое коагуляция? Как можно вызвать коагуляцию?
8. Как изменится концентрация адсорбтива на поверхности твердого тела при повышении температуры?
9. Какие вещества называют ПАВ?
10. Приведите примеры адсорбции.
11. Что такое смачивание? Как можно регулировать краевой угол?

Лабораторная работа № 9 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Теоретическое введение

Многие как естественные, так и технологические процессы основаны на химических реакциях, при прохождении которых происходит изменение степени окисления одного или нескольких элементов. Такие реакции называются окислительно-восстановительными (ОВР).

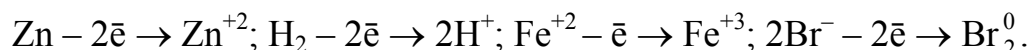
Основными понятиями в теории окислительно-восстановительных процессов являются: степень окисления, окисление и восстановление, окислитель и восстановитель.

Степень окисления (окислительное число) – условный заряд, который приобретает химический элемент в соединении при предположении, что электроны при образовании химической связи полностью смещены от атомов элемента с меньшей электроотрицательностью к атомам элемента с более высокой электроотрицательностью.

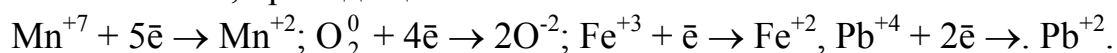
Для нахождения степени окисления химических элементов в соединениях пользуются следующими правилами.

1. Степени окисления элементов в простых веществах равны нулю.
2. Все металлы в соединениях проявляют только положительную степень окисления.
3. Металлы главных подгрупп I, II и III групп периодической системы проявляют в соединениях постоянную положительную степень окисления, равную номеру группы ($K^{+1}N^{+5}O_3^{-2}$, $Ba^{+2}S^{+6}O_4^{-2}$).
4. Водород во всех соединениях, кроме соединений с металлами, проявляет степень окисления, равную "+1" ($H^{+1}Cl^{-1}$, $H_2^{+1}O^{-2}$). В соединениях с металлами степень окисления водорода «-1» ($Na^{+1}H^{-1}$, $Ca^{+2}H_2^{-1}$).
5. Кислород во всех соединениях, кроме соединений с фтором и пероксидами, проявляет степень окисления "-2". В соединениях с фтором степень окисления кислорода "+2" $O^{+2}F_2^{-1}$, в пероксидах "-1": $H_2^{+1}O_2^{-1}$.
6. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Окисление – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, приводящий к повышению степени окисления элемента:



Восстановление – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, приводящий к понижению степени окисления элемента:



Атомы, молекулы, ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*, а принимающие – *окислителями*. В приведенных примерах Zn, H₂, Fe⁺², Br⁻ – восстановители, а Mn⁺⁷, O₂, Fe⁺³, Pb⁺⁴ – окислители.

Высшая степень окисления химического элемента определяется в основном номером группы периодической системы, в которой находится элемент. Низшая степень окисления для металлов равна нулю, для неметаллов она определяется как разность между цифрой 8 и номером группы, взятая с обратным знаком. Например, для азота: 8–5=3, низшая степень окисления минус 3, соединение – NH₃ (аммиак). Для серы: 8–6=2, низшая степень окисления минус 2, соединение – H₂S (сероводород). Или 5–8=-3, 6–8=-2.

Для составления уравнений ОВР используют два метода: электронного и ионно-электронного баланса (метод полуреакций). Более простым является метод электронного баланса, который сводится к следующему:

1) записывают схему реакции, состоящую из исходных веществ и конечных продуктов;

2) определяют степени окисления элементов;

3) находят элементы, изменившие свои степени окисления, и записывают уравнения процессов окисления и восстановления (электронный баланс);

4) определяют коэффициенты для окислителя и восстановителя по правилу нахождения наименьшего кратного и переносят эти коэффициенты в схему реакции;

5) методом подбора уравнивают атомы элементов, которые не изменяют степени окисления, в следующем порядке: металлы → неметаллы → водород → кислород.

Экспериментальная часть

Опыт 1. *Окислительные свойства ионов Fe⁺³.*

В пробирку налейте 1-2 см³ раствора хлорида железа и добавьте 1-1,5 см³ раствора йодида калия, а также несколько капель раствора крахмала. Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Схема реакции: FeCl₃ + KI → I₂ + FeCl₂ + KCl

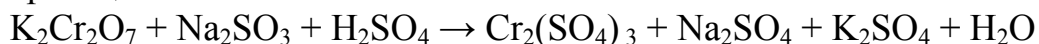
Напишите результаты наблюдений. О чем свидетельствует окраска крахмала в синий цвет?

Опыт 2. *Окислительные свойства дихромата калия.*

В пробирку налейте 1-2 см³ раствора дихромата калия K₂Cr₂O₇, добавьте около 1 см³ 2 н раствора серной кислоты и несколько кристалликов сульфита натрия Na₂SO₃, перемешайте и наблюдайте за изменением окраски раствора.

Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Схема реакции:

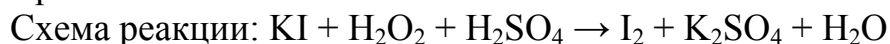


Напишите результаты наблюдений.

Опыт 3. *Окислительные свойства пероксида водорода.*

В пробирку налейте 1-2 см³ раствора пероксида водорода, добавьте несколько капель серной кислоты и прилейте раствор йодида калия. Добавьте в раствор несколько капель крахмала.

Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.



Напишите результаты наблюдений. О чем свидетельствует наличие синей окраски крахмала?

Опыт 4. *Восстановительные свойства пероксида водорода.*

Налейте в пробирку 1-2 см³ раствора пероксида водорода, подкислите его несколькими каплями 2 н раствора серной кислоты и прилейте 1 см³ раствора перманганата калия.

Напишите уравнение реакции. Составьте электронный баланс и подберите коэффициенты.



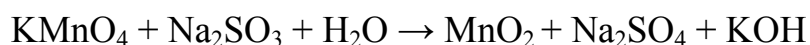
Напишите результаты наблюдений.

Опыт 5. *Влияние реакции среды на окислительные свойства перманганата калия (химический хамелеон).*

В три пробирки налейте по 1-2 см³ раствора перманганата калия и добавьте в первую пробирку 1 см³ 2 н раствора серной кислоты, во вторую – 1 см³ воды, в третью – 1 см³ 2 н раствора гидроксида натрия. Затем во все три пробирки внесите несколько кристалликов сульфита натрия Na₂SO₃.

Напишите уравнения реакций, учитывая, что в кислой среде осуществляется переход $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$, в нейтральной – $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{MnO}_2$, в щелочной – $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$, а Na₂SO₃ в каждом случае окисляется до Na₂SO₄. Составьте электронный баланс и подберите коэффициенты.

Схемы реакций:

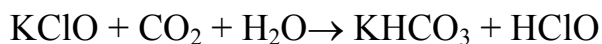
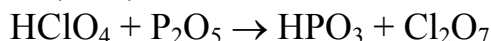


Напишите результаты наблюдений.

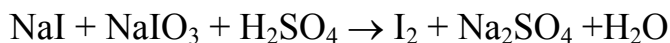
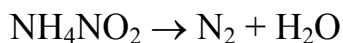
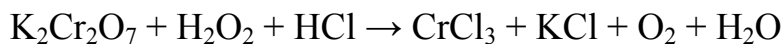
Вопросы и задачи

1. Определите, какие из перечисленных веществ (F_2 , Na, $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $KClO_2$, $SnCl_4$, NH_3 , KJ, H_2S , HCl, $HClO_4$, HNO_3 , H_2SO_4 , KNO_2 , Na_2SO_3 , H_2O_2) проявляют: а) только окислительные свойства; б) только восстановительные свойства; в) и окислительные, и восстановительные свойства.

2. Определите, какие из приведенных реакций относятся к окислительно-восстановительным. Для выбранных вариантов составьте уравнения с помощью метода электронного баланса, укажите окислители и восстановители:

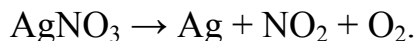
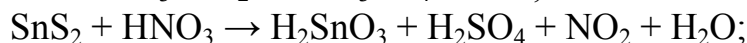
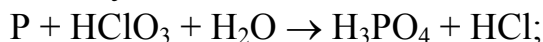


3. Укажите тип каждой окислительно-восстановительной реакции:

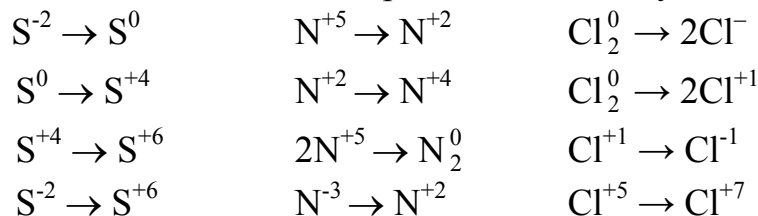


Для каждой реакции укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

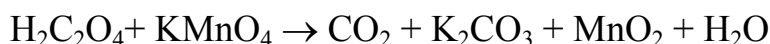
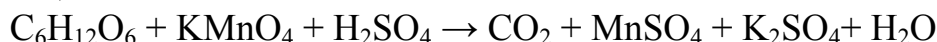
4. Составьте, применяя метод электронного баланса, уравнения следующих ОВР, указав окислители и восстановители:



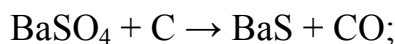
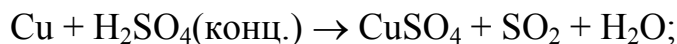
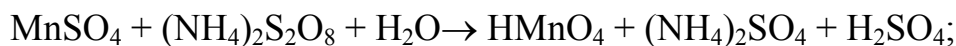
5. Составьте уравнения электронных переходов и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит в следующих реакциях:



6. Составьте уравнения, применяя метод электронного баланса, для следующих ОВР:

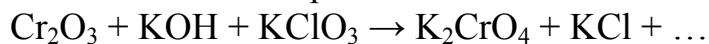


7. Укажите окислитель и восстановитель в реакциях, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:

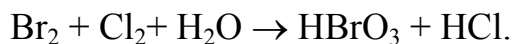


8. Какие степени окисления возможны для хлора? Приведите примеры соединений хлора с этими степенями окисления и укажите, в каких соединениях хлор проявляет только окислительные и только восстановительные свойства. Ответ поясните примерами реакций.

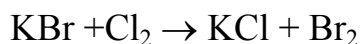
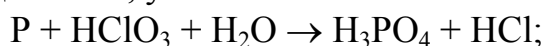
9. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций. Для каждой реакции укажите вещество-окислитель и вещество-восстановитель, процесс окисления и процесс восстановления. Расставьте коэффициенты.



10. Определите степени окисления химических элементов в соединениях хлора: CaCl_2 , KClO , Cl_2 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, NaClO_2 , HClO_4 . Составьте уравнения, применяя метод электронного баланса для следующих ОВР:



11. Составьте, применяя метод электронного баланса, уравнения следующих ОВР, указав окислители и восстановители:



Лабораторная работа № 10

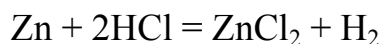
ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ НА МЕТАЛЛЫ

Теоретическое введение

Почти все металлы вступают в реакции с кислотами, образуя соли. Характер взаимодействия металла с кислотой зависит как от активности металла, так и от свойств и концентрации кислоты.

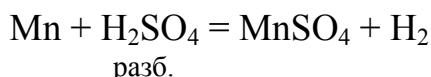
При действии кислоты на металл окислителем является либо ион водорода, либо элемент, входящий в состав кислотного остатка кислородосодержащей кислоты.

Хлороводородная кислота. Хлороводородная кислота, как и другие бескислородные кислоты, окисляет только те металлы, которые стоят в ряду напряжений до водорода, так как роль окислителя в этом случае выполняет ион водорода H^+ :



Серная кислота. Разбавленная серная кислота окисляет металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода. Свинец не растворяется в разбавленной серной кислоте, так как образующийся сульфат свинца $PbSO_4$ нерастворим в воде.

При взаимодействии разбавленной серной кислоты с металлами в качестве окислителя выступает ион водорода H^+ :

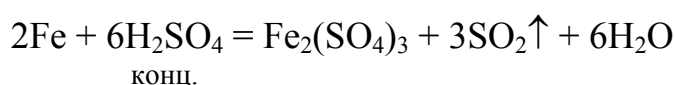
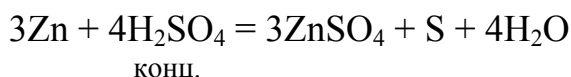


Концентрированная серная кислота при нагревании окисляет почти все металлы, кроме золота, платины, осмия. Окислителем является сера S со степенью окисления +6 в анионе SO_4^{2-} .

При взаимодействии с малоактивными металлами (Cu, Hg, Ag и др.) концентрированная серная кислота, окисляя металл, сама восстанавливается до сернистой кислоты, которая разлагается на оксид серы(IV) и воду:



Окисляя металлы средней активности (Mn, Zn, Fe и др.), концентрированная серная кислота восстанавливается до оксида серы(IV) SO_2 или свободной серы S:



В случае сильных восстановителей (щелочных и щелочно-земельных металлов), таких, как калий, натрий, кальций, магний и др., продуктом

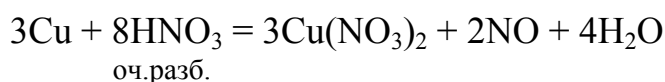
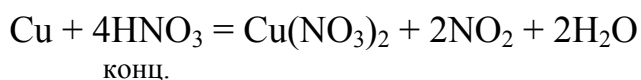
восстановления концентрированной серной кислоты является главным образом сероводород H_2S :



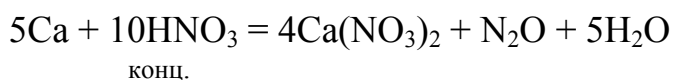
Серная кислота концентрации выше 93 % не действует на железо. Железо становится пассивным, и взаимодействие практически не идет.

Азотная кислота. Азотная кислота, как концентрированная, так и разбавленная, окисляет почти все металлы (кроме золота, платины и некоторых редких металлов); причем водород не выделяется даже в случае разбавленной кислоты (в отличие от серной кислоты), так как окислителем является пятивалентный азот N^{+5} иона NO_3^- .

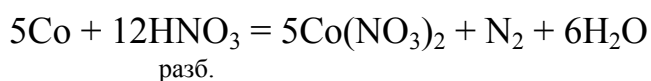
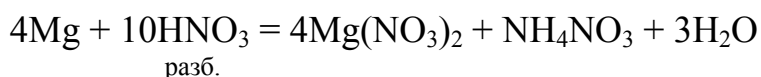
Металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода (медь, ртуть, серебро и др.), восстанавливают концентрированную азотную кислоту до оксида азота(IV) NO_2 , а разбавленную – до оксида азота(II) NO .



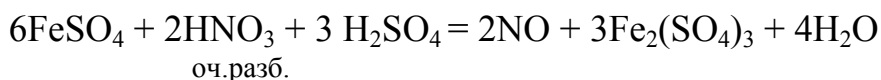
Активные металлы (кальций, магний и др.) разбавленную азотную кислоту восстанавливают до N_2O .



Железо, никель и другие металлы, обладающие средней активностью, разбавленную азотную кислоту восстанавливают до оксида азота(II) NO , а сильно разбавленную – до NH_4^+ . Кобальт в этих условиях восстанавливает кислоту до азота N_2 .

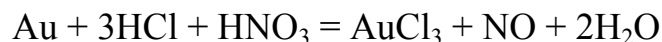


Ионы металлов низшей степени окисления могут окисляться в ионы тех же металлов высшей степени окисления, например, ион Fe^{+2} в ион Fe^{+3} :



Золото, платину, иридий, родий, ниобий, тантал, вольфрам и подобные им металлы азотная кислота не окисляет. Чистые железо, алюминий и хром на холоде концентрированной азотной кислотой не окисляются, так как эти металлы образуют на поверхности оксидные пленки. К наиболее сильным окислителям относится "царская водка" – смесь трех объемов концентрированной хлороводородной кислоты и одного объема концентриро-

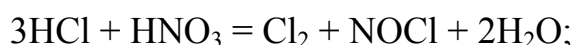
ванной азотной кислоты. В этой смеси легко окисляются золото, платина и подобные металлы.



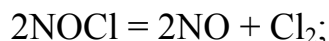
Действие "царской водки" заключается в том, что азотная кислота окисляет хлороводородную кислоту до образования свободного хлора и хлористого нитрозила NOCl, которые и окисляют редкие и подобные им металлы.

Суммарное уравнение реакции окисления золота "царской водкой" можно написать по стадиям:

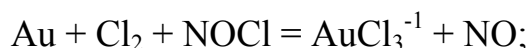
1) хлороводородная и азотная кислоты взаимодействуют с образованием атомарного хлора и хлористого нитрозила NOCl:



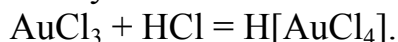
2) хлористый нитрозил, являясь промежуточным продуктом, разлагается:



3) золото окисляется атомарным хлором и хлористым нитрозиллом:

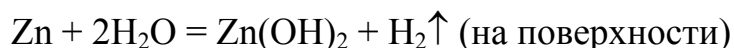


4) с избытком хлороводородной кислоты хлорид золота образует тетрахлорозолотую(III) кислоту:



Взаимодействие металлов со щелочами. Некоторые металлы (Al, Zn, Sn, Pb, Cr), которые образуют амфотерные гидроксиды, взаимодействуют с раствором щелочи. В результате образуются соли очень слабых кислот (цинковой, алюминиевой и других) с выделением свободного водорода.

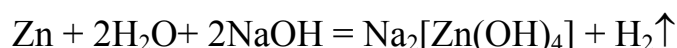
С водой эти металлы практически не взаимодействуют, хотя и стоят левее водорода в ряду напряжений, вследствие образования в воде на поверхности металла нерастворимого гидроксида, например:



Но в присутствии щелочи защитная гидроксидная пленка растворяется:



Таким образом, уравнение взаимодействия цинка с раствором гидроксида натрия можно записать в виде:



Экспериментальная часть

Опыт 1. *Взаимодействие цинка с серной кислотой.*

В две пробирки положите по кусочку цинка. В первую пробирку прилейте 2-3 см³ разбавленной серной кислоты, во вторую — концентрированной серной кислоты и слегка нагрейте (в вытяжном шкафу!). Напишите уравнения реакций и укажите, что является окислителем и что — восстановителем.

Опыт 2. *Взаимодействие свинца с азотной кислотой.*

В две пробирки положите по кусочку свинца. В первую из них прилейте 2-3 см³ разбавленной азотной кислоты, а в другую — концентрированной азотной кислоты (в вытяжном шкафу!). Если реакция в первой пробирке не идет, ее следует слегка подогреть. Какой газ образуется в первой пробирке, какой — во второй? Напишите уравнения реакций и определите окислители и восстановитель.

Опыт 3. *Взаимодействие алюминия с хлороводородной кислотой.*

В две пробирки положите по кусочку алюминия. В одну из них прилейте 2-3 см³ разбавленной хлороводородной кислоты, а в другую — концентрированной азотной кислоты (в вытяжном шкафу!). Через 3-4 мин слейте кислоту и промойте металл водой. На промытый металл подействуйте раствором хлороводородной кислоты. Почему после обработки азотной кислотой алюминий не растворяется в хлороводородной кислоте? Напишите уравнения реакций.

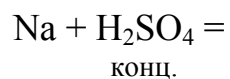
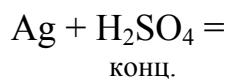
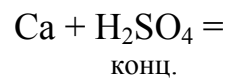
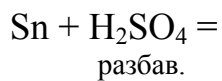
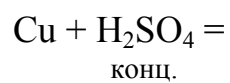
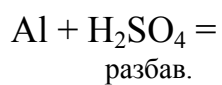
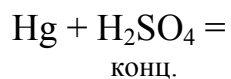
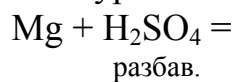
Опыт 4. *Взаимодействие металлов с растворами щелочей.*

В одну пробирку положите небольшое количество алюминиевых, а в другую — цинковых стружек. В каждую пробирку прилейте по 2-3 см³ раствора щелочи. Если реакция не идет, слегка нагрейте пробирки. Когда начнется энергичное выделение газа, поднесите к отверстиям пробирок зажженную лучинку. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций, имея в виду, что образуются соли цинковой H_2ZnO_2 и алюминиевой H_3AlO_3 кислот.

Вопросы и задачи

1. От чего зависят химические свойства металлов?
2. Какие металлы вытесняют водород из кислот и образуют соответствующие соли, и какие — не вытесняют?
3. Почему некоторые металлы (алюминий, хром, железо) не растворяются в концентрированной азотной кислоте?

4. Допишите уравнения следующих реакций:



5. Составьте уравнения реакций взаимодействия разбавленной азотной кислоты с металлами: цинком, медью, алюминием, натрием.

6. Составьте уравнения реакций взаимодействия концентрированной азотной кислоты с металлами: медью, цинком, кальцием.

Лабораторная работа № 11 РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Теоретическое введение

Электродный потенциал. Для большинства металлов запас энергии их ионов в металлической кристаллической решетке выше, чем запас энергии гидратированных (окруженных полярными молекулами воды) ионов в растворе. Вследствие этого при погружении металла в раствор собственной соли происходит переход ионов с поверхности металла в раствор, а остающиеся валентные электроны в металле создают на его поверхности отрицательный электрический заряд:



Для упрощения гидратационную воду обычно в уравнение электродного процесса не включают, и оно записывается в следующем виде:



Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе раздела металл – раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС) (рис. 4).

Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия, называется *равновесным*.

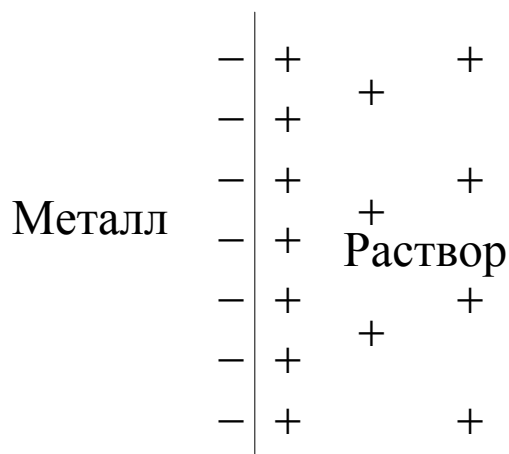


Рис. 4. Двойной электрический слой на границе металл – раствор

Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно, поэтому пользуются относительными значениями. Для этого находят разность потенциалов между измеряемым элект-

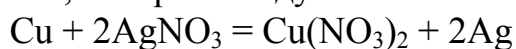
родом и стандартным водородным электродом, потенциал которого условно принимают равным нулю.

Стандартный водородный электрод представляет собой насыщенную водородом платиновую пластинку, опущенную в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода, равной 1 моль на литр.

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор собственной соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормальным водородным электродом, называют *стандартным электродным потенциалом* данного металла. Расположив металлы в ряд по возрастанию стандартных электродных потенциалов, получают ряд напряжений металлов, или ряд активности металлов (прил. 6).

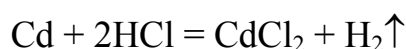
*Следствия, вытекающие из ряда напряжений**

1. Каждый из находящихся в этом ряду металлов вытесняет из растворов их солей все металлы, которые следуют за ним:



При этом вытесняемый металл осаждается на поверхность вытесняющего.

2. Все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют газообразный водород из растворов кислот при $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л (кроме HNO_3):



3. Восстановительная способность атомов металлов (способность отдавать \bar{e}) уменьшается от начала к концу ряда.

4. Окислительная способность ионов металлов (способность присоединять \bar{e}) увеличивается от начала к концу ряда.

5. Если из двух электродов составить электрохимическую цепь, то при работе электроны будут самопроизвольно переходить от электрода с меньшим значением потенциала к электроду с большим значением потенциала.

Уравнение Нернста. Величина равновесного потенциала зависит от природы металла, то есть его химической активности; температуры среды; активности ионов металла в растворе; числа электронов, принимающих участие в электродной реакции.

В целом эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (11.1)$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал металла в растворе собственной соли, В;

* Необходимо иметь в виду, что эти выводы справедливы лишь для стандартных условий.

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал, В;

$a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла, моль/л;

n – число электронов, участвующих в процессе;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль.

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и подставляя в уравнение (11.1) $T=298$ К и соответствующие значения R и F , получаем:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций ($a \approx c$), уравнение можно написать следующим образом:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

Гальванический элемент – это преобразователь химической энергии в электрическую.

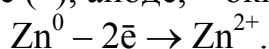
Действие всякого гальванического элемента основано на окислительно-восстановительных процессах, которые происходят на электродах и в результате которых и возникают поток электронов от анода к катоду по внешней цепи и движение ионов в электролите: анионов – к аноду, катионов – к катоду.

Причем *анодом становится электрод с меньшим значением потенциала, а катодом – электрод с большим значением потенциала.*

Так, например, если медную и цинковую пластинки погрузить в растворы их солей, разделенные пористой перегородкой, и затем внешние концы пластинок соединить проводником первого рода (внешняя цепь), то в проводнике получим направленный поток электронов от Zn (более активного металла) к Cu (менее активному металлу) и одновременное перемещение анионов в электролите от медного электрода к цинковому (внутренняя цепь) (рис. 5).

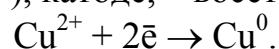
Уход электронов с цинковой пластинки (анода) вызывает дальнейший переход его ионов в раствор – *процесс окисления*. На медной пластинке (катоде) одновременно происходит *процесс восстановления* ионов металла, находящихся в растворе. Следовательно, при работе гальванического элемента на электродах наблюдаются следующие процессы:

на цинке (–), аноде, – окисление



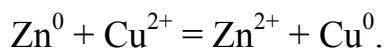
Цинк растворяется (концентрация ионов цинка повышается).

на меди (+), катоде, – восстановление

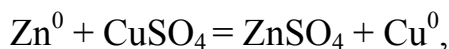


Выделяется металлическая медь (концентрация ионов меди понижается).

Сложив уравнения реакций на цинке и меди, получим:



Это уравнение равноценно суммарному уравнению реакции



при которой гальванический элемент дает электрическую энергию (*токообразующая реакция*).

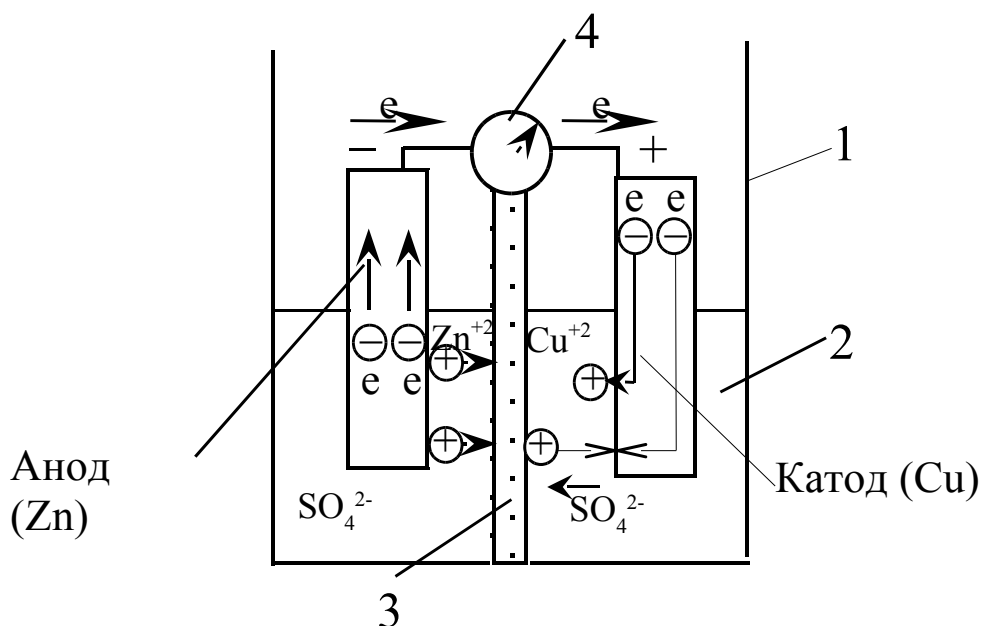


Рис. 5. Схема гальванического элемента Якоби – Даниэля:
 "+" – анод внешней цепи; "-" – катод внешней цепи; 1 – батарейный стакан;
 2 – раствор электролита; 3 – пористая перегородка; 4 – гальванометр

Устройство гальванического элемента записывают в виде электрохимической схемы, которая начинается с анода. Например, электрохимическая схема медно-цинкового гальванического элемента:



Вертикальная черточка на схеме означает границу между металлом и раствором, а две линии – границу между растворами.

Максимальная разность потенциалов электродов гальванического элемента называется *электродвижущей силой* (ЭДС) или напряжением.

Для расчета ЭДС (E) гальванического элемента необходимо из потенциала катода (φ_k) вычесть потенциал анода (φ_a):

$$E = \varphi_k - \varphi_a. \quad (11.2)$$

Например, для медно-цинкового гальванического элемента, когда металлы погружены в растворы их солей с концентрацией ионов 1 моль/л, значение ЭДС равно:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В},$$

$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ и $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ – стандартные электродные потенциалы меди и цинка (см. прил. 6).

Чем дальше друг от друга расположены два металла в ряду напряжений, тем больше ЭДС построенного из них гальванического элемента.

Пример. Вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из цинкового электрода, погруженного в раствор нитрата цинка с концентрацией ионов цинка 10^{-4} моль/л, и серебряного электрода, погруженного в раствор нитрата серебра с концентрацией ионов 10^{-2} моль/л. Составьте схему этого элемента. Напишите уравнения электронных процессов.

Решение. ЭДС (E) гальванического элемента определяется разностью потенциалов электродов, составляющих данный элемент. Электродные потенциалы серебра и цинка вычисляем по формуле Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag}^{n+}/\text{Ag}} = +0,8 \text{ В} + 0,059 \lg 0,01 = 0,8 + (-0,118) = 0,682 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{n+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В} + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = -0,76 + (-0,118) = -0,878 \text{ В}.$$

Исходя из значений потенциалов, цинк является анодом, серебро — катодом гальванического элемента.

ЭДС элемента:

$$E = \varphi_{\text{Ag}^{n+}/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{n+}/\text{Zn}} = 0,682 - (-0,878) = 1,5 \text{ В}.$$

Работу гальванического элемента определяют электродные реакции:

анодная

катодная

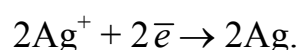
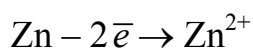


Схема элемента следующая: (-) Zn|Zn(NO₃)₂||AgNO₃|Ag(+).

Экспериментальная часть

Опыт 1. *Вытеснение водорода из кислоты.*

В четыре пробирки налейте по 3-4 см³ 1 н раствора хлороводородной кислоты и опустите в одну из них кусочек алюминия, в другую – железа, в третью – цинка, в четвертую – меди. Какие из взятых металлов вытесняют водород из кислоты? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. Расположите металлы по увеличению их активности.

Опыт 2. Выделение металлов из растворов солей.

а) В первую пробирку налейте раствор сульфата цинка и опустите туда кусочек алюминия.

б) Во вторую – раствор сульфата железа(II) и опустите туда кусочек цинка.

в) В третью – раствор нитрата свинца(II) и опустите туда кусочек железа.

г) В четвертую – раствор сульфата меди(II) и внесите туда кусочек свинца.

Составьте уравнения реакций и расположите металлы по их способности вытеснять друг друга из растворов солей.

Опыт 3. Гальванический элемент Даниэля – Якоби.

В два стакана по 100 см³ налейте до половины: в один – 1 М раствор сульфата меди, в другой – 1 М раствор сульфата цинка. В стаканы поместите соответствующие электроды из цинка и меди. Стаканы соедините электролитическим мостиком. Соедините концы электродов металлическим проводником с гальванометром. Наблюдайте появление тока в элементе.

Подсчитайте напряжение гальванического элемента. Запишите схему гальванического элемента и электронные уравнения протекающих в элементе процессов.

Опыт 4. Гальванический элемент с водородной деполаризацией.

Соберите гальванический элемент, выраженный схемой



Цепь замкните и заметьте по гальванометру направление тока. Рассчитайте напряжение данного гальванического элемента, имея в виду, что концентрация соли и кислоты 1 моль/дм³. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

Вопросы и задачи

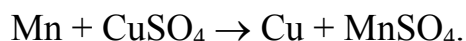
1. Что представляет собой водородный электрод?
2. Какова причина возникновения электродного потенциала?
3. Составьте гальванический элемент, с помощью которого можно измерить нормальный электродный потенциал никеля, меди.
4. Как изменяется восстановительная способность металлов в ряду напряжений?
5. Потенциал водородного электрода в воде равен минус 0,41 В. Используя эту величину в ряду напряжений металлов, объясните способность металлов выделять водород из воды.

6. Составьте два гальванических элемента, в одном из которых цинк играет роль анода, а в другом — роль катода.

7. Допишите уравнения возможных реакций:



8. Определите напряжение гальванического элемента, в котором протекает реакция



Концентрация соли марганца равна $0,01 \text{ моль/дм}^3$, а меди — $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

9. Может ли работать гальванический элемент, составленный из двух медных пластинок, опущенных в растворы солей различной концентрации?

10. Какой заряд имеют анод и катод в гальваническом элементе?

11. Рассчитайте значение электродного потенциала железа в $0,001 \text{ М}$ растворе сульфата железа(II) при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

12. Напишите схему цинк-железного гальванического элемента, рассчитайте его ЭДС в $0,1 \text{ М}$ растворах солей цинка и железа, укажите электродные процессы.

13. В три сосуда с раствором сульфата меди(II) поместили соответственно алюминиевую, железную и медную пластинки. Какие процессы и почему будут происходить в каждом из этих примеров? Напишите соответствующие уравнения и дайте пояснения.

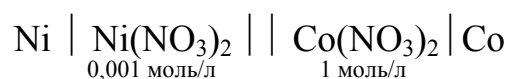
14. Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит уравнение химической реакции: $\text{Ni} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$. Напишите электродные уравнения и рассчитайте ЭДС, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л}$, а $[\text{Ag}^+] = 0,01 \text{ моль/л}$.

15. Напишите схему гальванического элемента и уравнения процессов, происходящих на электродах, если в раствор серной кислоты были опущены медная и железная пластинки, соединенные друг с другом. Дайте необходимые пояснения.

16. В сосуд, разделенный пористой перегородкой, залили растворы нитрата свинца разной концентрации и опустили в них свинцовые пластинки. Возникнет ли ЭДС между этими пластинками? Дайте необходимые пояснения и напишите схемы электродных процессов.

17. В некотором растворе нитрата цинка цинковая пластинка имеет электродный потенциал, равный $-0,981 \text{ В}$. Рассчитайте концентрацию ионов цинка в данном растворе.

18. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента



и напишите схему электродных процессов, а также суммарное уравнение ОВР, протекающей при его работе.

19. ЭДС гальванического элемента $\text{Mn} \mid \underset{0,1 \text{ моль/л}}{\text{MnSO}_4} \parallel \text{NiSO}_4 \mid \text{Ni}$...?

равна 0,989 В. Рассчитайте концентрацию раствора сульфата никеля(II) и напишите уравнения электродных процессов, протекающих при работе гальванического элемента.

20. Электродный потенциал никелевой пластинки в растворе, содержащем соль никеля, равен $-0,309$ В. Рассчитайте концентрацию ионов никеля(II) в растворе.

Лабораторная работа № 12

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Теоретическое введение

Коррозия — это самопроизвольный процесс разрушения металла под воздействием окружающей среды. В общем виде процесс коррозии выражается следующей схемой:



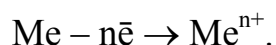
По своей сути коррозия – окислительно-восстановительный процесс, в котором металл всегда окисляется, а агрессивный компонент (окислитель) восстанавливается.

В зависимости от условий взаимодействия металла со средой различают химическую и электрохимическую коррозию. Электрохимическая коррозия – это процесс разрушения металлов под действием электропроводной окружающей среды (электролита).

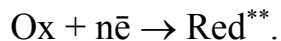
Поверхность любого металла или сплава* электрохимически неоднородна, то есть имеет участки, различающиеся по величине электродного потенциала. Поэтому в большинстве практических случаев протекание коррозии характеризуется локализацией анодного (окисление) и катодного (восстановление) процессов на различных участках поверхности металла.

В процессе работы микропар анод-катод протекают одновременно два электродных процесса.

Анодный – процесс перехода ионов металла в раствор, электроны (e^-) при этом остаются на поверхности металла и могут свободно перемещаться внутри металла, попадая на катодную поверхность:

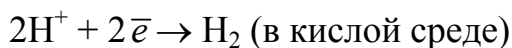


Катодный – потребление избыточных электронов атомами или молекулами окислителя:



Различают коррозию с водородной и кислородной деполяризацией:

1. При недостатке кислорода протекает коррозия с водородной деполяризацией, и на катоде происходит процесс восстановления катионов водорода:



или



* Сплав – это система, содержащая основной металл и различные добавки для улучшения физико-химических свойств металла, а также примеси, сопутствующие получению сплава.

** Ox – окислитель в окружающей среде, Red – восстановленная форма окислителя.

Потенциал восстановления водорода (при $P_{\text{H}_2} = 1$ атм):

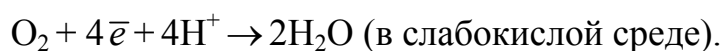
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,059\text{pH}$$

В нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) водородный потенциал будет равен $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,41$ В. Это значит, что ионы водорода, находящиеся в воде и в нейтральных водных средах, могут окислять только те металлы, потенциал которых меньше $-0,41$ В. Эти металлы от начала ряда напряжений до кадмия. Однако кадмий и металлы, близкие к нему (Al, Ti, Cr и др.), имеют на своей поверхности защитную оксидную пленку, препятствующую взаимодействию этих металлов с водой.

2. При наличии кислорода протекает коррозия с кислородной деполяризацией, катодный процесс которой заключается в восстановлении кислорода:



или



Потенциал восстановления кислорода (при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм):

$$\varphi_{\text{O}_2}^0 = 1,229 - 0,059\text{pH}$$

В нейтральных средах ($\text{pH} = 7$) он будет иметь значение

$$\varphi_{\text{O}_2}^0 = 1,229 - 0,059 \cdot 7 = 0,8 \text{ В.}$$

Растворимый в воде или нейтральном водном растворе кислород может окислять те металлы, электродный потенциал которых меньше $0,8$ В. Эти металлы расположены в ряду напряжений от его начала до серебра.

Рассмотрим процесс коррозии металла в кислой среде. Схема процесса показана на рис. 6.

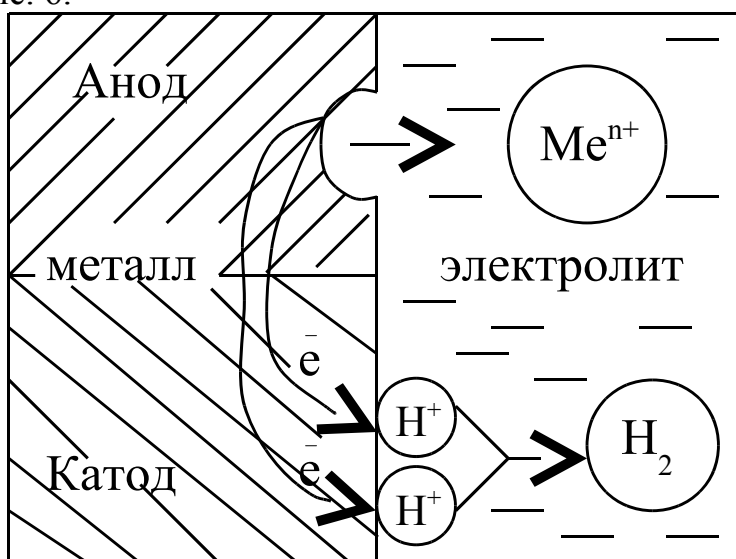
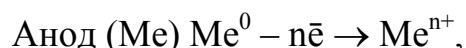


Рис. 6. Схема коррозионного процесса в кислой среде

Условное обозначение: (-) Me | электролит, H⁺, pH < 7 | Me (+).

Электродные реакции:



Таким образом, суммарный процесс коррозии складывается из трех стадий, включающих:

- 1) анодный процесс;
- 2) перемещение зарядов в проводниках (в металле и электролите);
- 3) катодный процесс.

Возможность протекания электрохимического коррозионного процесса определяется условиями, аналогичными для работы гальванического элемента, то есть ЭДС должна быть больше нуля ($E > 0$). В этом случае $\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катода}}$. Следовательно, процесс коррозии возможен, если потенциал металла меньше потенциала окислителя: $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{Ox}}$.

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии на примере разрушения железа, содержащего примеси меди, в атмосферных условиях (рис. 7). Анодом является железо $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$ В, а катодом – медь $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34$ В.

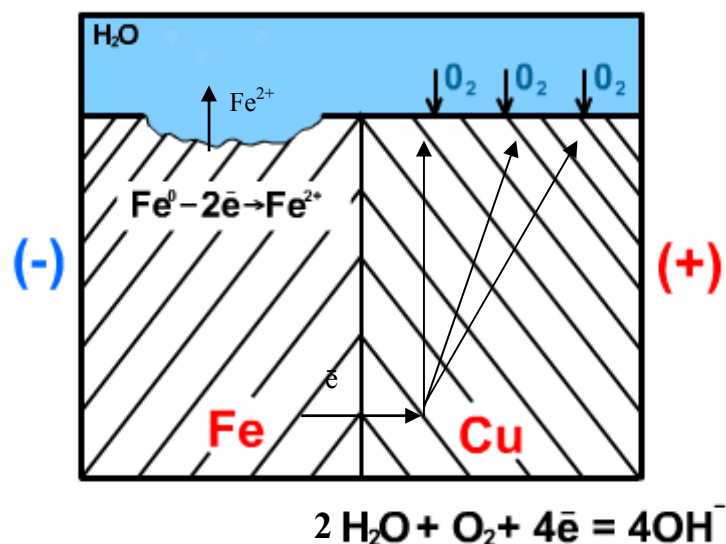
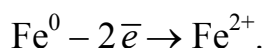


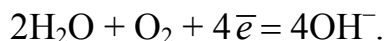
Рис. 7. Схема электрохимической коррозии железа с примесью меди

Независимо от характера электролита, анодный процесс выражается уравнением

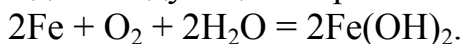


Катодный процесс при электрохимической коррозии определяется характером электролита. Например, при атмосферной коррозии в нейтраль-

ной среде электролитом служит вода, а окислителем – растворенный в ней кислород:



Суммарное уравнение процесса атмосферной коррозии железа в нейтральной среде выглядит следующим образом:



Под действием кислорода $2\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется в гидроксид железа(III), который модифицируется затем в ржавчину:

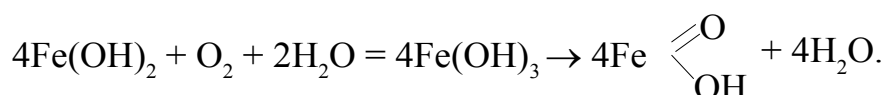
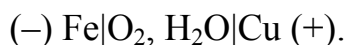


Схема короткозамкнутого коррозионного элемента в данном случае выглядит так:



Роль меди сводится к переносу электронов от атомов железа к окислителю. При этом необходимо подчеркнуть, что в результате такого участия меди в процессе коррозия железа протекает значительно интенсивнее, чем разрушение чистого металла в той же среде.

К возникновению коррозионных гальванических пар электродов может привести неодинаковый доступ кислорода к разным участкам поверхности металла (**эффект дифференциальной аэрации**). При этом у активных металлов (Fe, Zn и др.) анодом является участок, к которому доступ кислорода затруднён, а катодом – участок, лучше снабжаемый кислородом. Для менее активных металлов (Pb, Cu) наблюдается обратная картина: анод – это участок, лучше снабжаемый кислородом, а катод – участок с пониженным содержанием кислорода.

Эффект дифференциальной аэрации наблюдается в почве с разной проницаемостью кислорода (например, глина, песок) и приводит к разрушению трубопроводов, деталей строительных сооружений. Этот эффект в морской и речной воде приводит к коррозии металлической обшивки судов (коррозия по ватерлинии).

Скорость электрохимической коррозии зависит от большого числа факторов. Одним из основных являются химические свойства металла и продуктов его коррозии.

Металлы, образующие нерастворимые в электролите продукты окисления с плотной структурой, корродируют медленно, так как при этом происходит изоляция металла от агрессивной среды. Например, металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, интенсивно корродируют в кислых и щелочных средах: в этих электролитах оксидная или гидрок-

сидная плёнка легко растворяется. Эти металлы устойчивы только в нейтральных и близких к ним растворах (к ним относятся Al, Sn, Pb).

Металлы, образующие основные оксиды, устойчивы в щелочных средах и легко разрушаются в кислых (это – Ni, Co, Cd).

Обычно более устойчивы к коррозии металлы с однородной структурой, содержащие мало примесей и не имеющие внутренних напряжений. И, наоборот, металлические конструкции, работающие под нагрузкой, изготовленные из металла, содержащего значительное количество примесей, более подвержены коррозии. Увеличивает скорость электрохимической коррозии и присутствие в электролитах веществ, повышающих их электропроводность, а также соединений, которые препятствуют образованию на поверхности металла защитной плёнки из продуктов реакции. К последним относятся вещества, содержащие ионы хлора: NaCl, KCl и т.п. Активирующее действие ионов хлора на коррозию металлов объясняется тем, что они, адсорбируясь на поверхности металла, препятствуют образованию сплошной защитной плёнки оксида или гидроксида. По этой причине многие металлы быстро разрушаются в морской воде.

Пример. Подземный трубопровод переходит из глинистых почв в песчаные. Где будет разрушаться стальная труба?

Разрушение трубы будет происходить на анодном участке, где концентрация окислителя меньше. Почва содержит растворенный кислород и другие окислители. Из-за неравномерной аэрации анодными участками будут те, что находятся в глине, катодными — в песке, где облегчен доступ окислителя к металлу.

Экспериментальная часть

Опыт 1. *Качественная реакция на ион Fe^{2+} .*

В пробирке с 3-4 см³ воды растворите несколько кристалликов сульфата двухвалентного железа. Добавьте к раствору 2-3 капли раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. При этом происходит реакция обмена с образованием малорастворимого соединения – турнбулевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Напишите уравнение реакции. Запишите результаты наблюдений. В дальнейшем по появлению синего окрашивания в присутствии красной кровяной соли можно судить о наличии в растворе ионов Fe^{2+} .

Опыт 2. *Коррозия оцинкованного и луженого железа.*

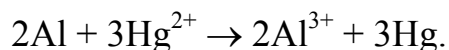
В две пробирки налейте по 5-6 см³ раствора серной кислоты и по 2 капли раствора красной кровяной соли. Опустите в одну пробирку пластинку оцинкованного железа, а в другую – луженую пластинку. На пластинках заранее сделайте царапины. Что растворяется в первой и второй пробирках? Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. *Растворение цинка в кислоте в присутствии ионов Cu^{2+} .*

Поместите кусочек гранулированного цинка в пробирку с разбавленной серной кислотой. Обратите внимание на медленное выделение водорода. Добавьте в пробирку немного сульфата меди. Что наблюдается? Объясните, почему выделение водорода усилилось. (Не выбрасывать цинк в раковину!)

Опыт 4. *Коррозия алюминия.*

Алюминиевую проволоку опустите на 1 мин в раствор щелочи, затем промойте водой, вытрите фильтровальной бумагой и поместите на 1-2 мин в пробирку с раствором нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Выньте проволоку, промойте водой и наблюдайте за изменением поверхности алюминия на воздухе. Каков состав вещества, появившегося на поверхности алюминия? Снимите порошок фильтровальной бумагой и поместите проволоку в пробирку с водой. Какой газ выделяется? Сущность опыта состоит в амальгамировании алюминия:



Металлическая ртуть образует сплав с металлами. На амальгмированном алюминии оксидная пленка Al_2O_3 не удерживается, и проявляется собственная активность алюминия, способного быстро соединиться с кислородом воздуха и вытеснить водород из воды.

Опыт 5. *Влияние на коррозию иона хлора.*

а) В две пробирки налейте по 3-4 см^3 раствора сульфата меди. Поместите в каждую кусочек алюминия. В одну из пробирок добавьте немного сухого хлорида натрия. В какой из пробирок быстрее протекает реакция? Объясните результаты опыта и составьте схему действия образовавшихся гальванопар.

б) В 5 пробирок налейте по 4-5 см^3 2 н раствора хлороводородной кислоты и по 2 капли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В первую пробирку добавьте 2-3 капли желатина, во вторую – 2-3 капли 1%-го раствора йодида калия, в третью – 2-3 капли 1%-го раствора уротропина, в четвертую – 3%-й раствор столярного клея. Пятая остается для сравнения. В каждую пробирку поместите чистые гвозди. Объясните происходящие явления. Гвозди после опыта помойте и сложите в фарфоровую чашку (в раковину не бросать!).

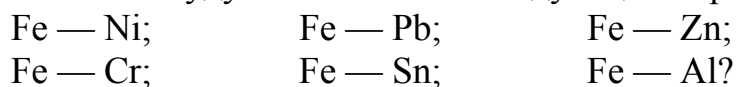
Вопросы и задачи

1. По какому типу корродирует поверхность металла в следующих случаях:

- а) эксплуатация металла на воздухе, в почве, в воде;
- б) арматура в железобетоне;
- в) металл в контакте с нефтью, маслами?

2. Какие процессы протекают на катодных участках при коррозии металла на влажном воздухе?

3. Какие металлы будут окисляться в следующих парах:



4. Чем отличается коррозия железа в кислой среде от коррозии в нейтральной среде?

5. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении целостности покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

6. В морской или речной воде быстрее корродируют металлы? Почему?

7. Перечислите основные методы защиты металлов от коррозии.

8. Составьте электродные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний — никель. Какие продукты коррозии образуются при кислородной, а какие — при водородной деполяризации?

9. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие — анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной кислоте. Какие продукты коррозии образуются во влажном воздухе, а какие — в кислоте?

10. Для каких металлов опасна щелочная среда?

11. Напишите схему коррозии углеродистой стали в атмосферных условиях в случае выпадения кислотных дождей и объясните, почему в этих случаях скорость коррозии резко возрастает.

12. К катодному или анодному типу покрытий относится цинковое покрытие на углеродистой стали? Ответ мотивируйте. Напишите схему коррозии оцинкованной стали при нарушении сплошности покрытия в слабокислых средах «кислотных дождей». Какие покрытия, анодные или катодные, более предпочтительны в практике? Почему?

13. К катодному или анодному типу покрытий относится никелевое покрытие на меди? Ответ поясните схемой коррозии в растворе серной кислоты при нарушении сплошности покрытия.

14. Как влияет на коррозию металла неодинаковое снабжение его поверхности кислородом воздуха? Как называется такой тип коррозии? При длительной эксплуатации металлических емкостей (например ведер), как правило, обнаруживается течь в днище. Почему? Ответ обоснуйте уравнениями электродных процессов на примере железа.

15. Потенциал алюминия меньше потенциала железа, однако железо менее устойчиво к атмосферной коррозии, чем алюминий. Почему? Объясните, почему в алюминиевой посуде не рекомендуется готовить

соления и маринады, а также не следует мыть такую посуду горячим раствором соды. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

16. Почему коррозия стали по ватерлинии (на границе вода – воздух) протекает со значительно большей скоростью, чем в глубине воды или на воздухе? Напишите схему коррозии углеродистой стали с кислородной деполяризацией и укажите наиболее приемлемые способы защиты от коррозии в указанных условиях. Ответ мотивируйте.

17. Почему в местах медных заклепок произошло сильное разрушение стали? Напишите схему атмосферной коррозии для данного случая при условии, что вода, попадавшая на поверхность, имела нейтральную реакцию среды.

18. К какому типу покрытий – катодному или анодному – относится никелевое покрытие на стали? Ответ поясните схемой коррозии в растворе хлороводородной кислоты в случае нарушения сплошности этого покрытия. В чем достоинства и недостатки, на ваш взгляд, анодных и катодных покрытий?

19. Почему химически чистое железо более стойко к коррозии, чем углеродистая сталь? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, протекающих на углеродистой стали во влажном воздухе и в кислой среде.

Лабораторная работа № 13

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Теоретическое введение

Вяжущие вещества – порошкообразные, жидкие или пастообразные материалы, способные превращаться в камневидное тело при затворении водой или отвердителем и связывать разнородные материалы в единый монолит.

Все строительные минеральные вяжущие в зависимости от их основного свойства твердеть и длительно противостоять воздействию различных факторов окружающей среды делят на следующие основные группы: воздушные, гидравлические и кислотостойкие.

Воздушные вяжущие вещества характеризуются тем, что, будучи смешаны с водой, твердеют и длительно сохраняют прочность лишь в воздушной среде. При систематическом увлажнении конструкции из воздушных вяжущих быстро теряют прочность и разрушаются. К ним относят гипсовые и магнезиальные вяжущие, а также воздушную известь.

Гидравлические вяжущие отличаются тем, что после смешения с водой и предварительного твердения на воздухе способны твердеть как в воздушной, так и в водной среде. В эту подгруппу входят многие вяжущие вещества, которые условно можно разделить на несколько подгрупп. В первую подгруппу включают гидравлические вяжущие, не содержащие или содержащие 10-20 % активных минеральных добавок (портландцемент, глиноземистый цемент, романцемент, гидравлическая известь). Ко второй группе относят гидравлические вяжущие, полученные смешением чистых вяжущих друг с другом, а также отдельных вяжущих или их смесей с минеральными добавками, вводимыми в количестве 10-20 %. Основные вяжущие этой подгруппы: а) на основе портландцемента – шлаковый и пуццолановый портландцемент, цемент для строительных растворов и др.; б) на основе воздушной и гидравлической извести – известково-пуццолановые цементы, известково-шлаковый цемент и др.

Строительными нормами и правилами наряду с воздушными и гидравлическими вяжущими веществами в отдельную группу выделены вяжущие автоклавного твердения. Они наиболее эффективно твердеют при автоклавной (гидротермальной) обработке при давлении насыщенного пара воды 0,8–1,5 МПа.

К *кислотостойким вяжущим веществам* относят кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент, представляющий собой тонкомолотую смесь кварцевого песка и кремнефтористого натрия, затворяемую водным раствором силиката натрия или калия. Это вяжущее после началь-

ного твердения в воздушной среде может длительное время сопротивляться агрессивному действию некоторых кислот.

Гипсовые вяжущие материалы являются воздушными вяжущими. Сырьем для их производства служит, как правило, природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Природный гипс в процессе нагревания частично или полностью дегидратируется. По условиям обжига, а также по скорости схватывания и твердения гипсовые вяжущие делят на две группы: низко- и высокообжиговые.

В частности, при обработке сырья при температуре 140-170 °С получают обычные гипсовые вяжущие (строительный гипс, иногда на рынке называемый алебастром), состоящие в основном из полугидрата сульфата кальция β -модификации ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). При обработке в автоклаве при температуре 105-110 °С и давлении 0,15-0,3 МПа получают высокопрочный гипс α -модификации.

Отметим, что α -полугидрат состоит из хорошо оформленных призматических кристаллов, β -полугидрат характеризуется волокнистым строением. Различное строение α - и β -модификаций обуславливает их различные физико-технические свойства.

Высокообжиговые вяжущие – медленно схватывающиеся и медленно твердеющие, в их состав входит преимущественно безводный сульфат кальция CaSO_4 . К ним относят ангидритовый цемент, высокообжиговый гипс, отделочный гипсовый цемент. Эти вяжущие получают обжигом при температуре 600 °С. При нагревании более 750 °С получают высокообжиговый эстрихгипс – медленно схватывающееся и медленно твердеющее вяжущее.

Твердение строительного гипса. Твердение вяжущего заключается в постепенном превращении пластического теста в камнеподобную массу. Началом твердения является схватывание. В процессе схватывания пластичное, обладающее большой подвижностью тесто начинает уплотняться и густеть, что соответствует началу схватывания, затем оно окончательно теряет подвижность, превращаясь в твердое тело, которое не обладает существенной прочностью, что соответствует концу схватывания. Дальнейшие химические и физико-химические процессы ведут к постепенному нарастанию прочности, то есть к твердению. С химической точки зрения твердение полугидрата – это его гидратация:

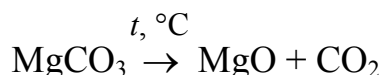
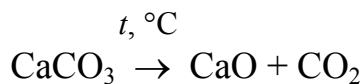


Эта реакция экзотермическая: на 1 кг полугидрата выделяется 133 кДж теплоты.

Воздушная известь – вяжущее, получаемое умеренным обжигом (не доводимым до спекания) карбонатных пород, содержащих до 8% глинистых примесей. В строительстве применяют негашеную известь, основной

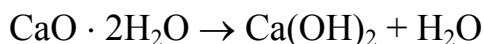
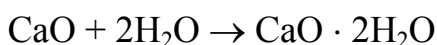
частью которой является безводный оксид кальция (CaO), и гашеную известь (Ca(OH)₂), получаемую взаимодействием негашеной извести с водой.

Для производства извести используют, как правило, горные породы, состоящие из карбонатов кальция, магния (CaCO₃, MgCO₃). При термической диссоциации карбонатов кальция и магния получается продукт, обладающий вяжущими свойствами:



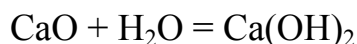
Глинистые примеси, имеющиеся в обжигаемом сырье, влияют на качество получаемой извести. Скорость реакции разложения известняка зависит от температуры, дисперсности известняка и других факторов. На практике чистые плотные известняки обжигают при температуре 1200-1300 °С. Известняки, содержащие глинистые примеси, – при 1050-1150 °С, а содержащие значительное количество магниевых примесей, – при 900-1000 °С.

Гашение воздушной извести. Из воздушной извести при гашении получают вяжущее вещество, способное твердеть и сохранять свою прочность только на воздухе. Вода химически взаимодействует с оксидом кальция по следующей схеме:



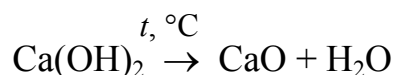
Образующееся при этом промежуточное соединение (CaO·2H₂O) быстро переходит в Ca(OH)₂ – портландит (гидроксид кальция).

Учитывая начальные и конечные продукты реакции, уравнение реакции можно представить в виде

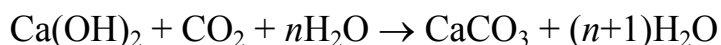


При переходе CaO в Ca(OH)₂ плотность последнего уменьшается. Поэтому при гашении известь рассыпается в порошок. В зависимости от того, сколько воды израсходовано для гашения, получают три разных конечных продукта. Если количество воды составляет около 70 % от массы извести, то получают известь-пушонку, или гидратную известь. Если воды взято в 2-2,5 раза больше, то образуется пластичная масса – известковое тесто. При расходе еще большего количества воды получают известковое молоко. На процесс гашения влияют примеси. Отметим, что MgO гасится значительно медленнее, чем CaO, а в отдельных случаях MgO гасится уже в строительном растворе, вызывая его растрескивание.

Реакция гашения извести обратимая. При нагревании происходит термическая диссоциация портландита:

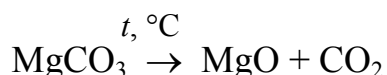


Твердение известкового раствора. Твердение растворов на основе гашеной извести называется карбонатным твердением. В присутствии оксида углерода(IV) CO_2 , содержащегося в воздухе, твердение происходит по схеме



Этот процесс протекает в первую очередь в поверхностных слоях.

Магнезиальные вяжущие вещества. Каустический магнезит – порошок, состоящий в основном из оксида магния и получаемый помолом магнезита MgCO_3 , обожженного при 700-800 °С:



Реакция происходит с поглощением тепла (1440 кДж теплоты на 1 кг MgCO_3). При затворении водой каустический магнезит твердеет медленно, достигая большой прочности. При затворении растворами хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ скорость твердения резко возрастает.

Портландцементом называют гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера с гипсом, а иногда со специальными добавками. Клинкер получают обжигом до спекания тонкодисперсной однородной сырьевой смеси, состоящей из известняка, глины и некоторых других материалов. При этом обеспечивают преимущественное содержание в нем высокоосновных силикатов кальция $5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в количестве 70-80%.

Химический состав цементного клинкера. Основными оксидами в составе цементного клинкера являются оксиды CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Их содержание составляет 95-97 %. Кроме них в незначительных количествах содержатся MgO , TiO_2 и др. При анализе клинкера определяют не только общее содержание отдельных оксидов, но и степень связывания CaO и SiO_2 .

Первым по содержанию и значению является оксид кальция CaO . Чем больше CaO в цементе, тем более высокопрочным и твердеющим он будет. Однако обязательное условие получения качественного клинкера – наиболее полное связывание CaO кислотными оксидами. Цементы с повышенным содержанием CaO обладают пониженной водостойкостью.

Кремнезем – одна из важнейших частей клинкера. Он связывает CaO в силикаты, способные к гидравлическому твердению. Увеличение содержания SiO_2 в клинкере ведет к замедлению схватывания и твердения.

Однако цементы с повышенным содержанием SiO_2 обладают высокой прочностью в поздние сроки твердения.

Глинозем – основной компонент алюминатов. Повышение его содержания обуславливает быстрое схватывание и твердение. Цементы с повышенным содержанием глинозема обладают низкой морозостойкостью. Fe_2O_3 улучшает спекание цементного клинкера.

Фазовый состав цементного клинкера. Основными минералами цементного клинкера являются: трехкальциевый силикат (алит) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_3\text{S})$, двухкальциевый силикат (белит) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$, трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$ и алюмоферрит $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_4\text{AF})$.

В химии и технологии вяжущих веществ для удобства написания формул приняты сокращения, в которых оксиды обозначают первой буквой формулы, цифры индексов соответствуют числу молекул данного оксида в формуле.

Алит (C_3S) является основным носителем прочности. Он схватывается в течение нескольких часов и относительно быстро наращивает прочность. В присутствии гипса повышается пластичность теста из алита, сроки схватывания в зависимости от дозировки могут и уменьшаться, и увеличиваться.

Белит (C_2S) отличается медленным твердением, но обеспечивает достижение высокой прочности при длительном твердении портландцемента.

Промежуточное вещество, расположенное между кристаллами алита и белита, включает алюминатную (C_3A) и алюмоферритную (C_4AF) фазы. В настоящее время кроме портландцемента, содержащего основные клинкерные минералы в пределах C_3S – 45-55 %, C_2S – 30 %, C_3A – 8-13 %, C_4AF – 12-18 %, выпускаются специальные портландцементы (с добавками поверхностно-активных веществ, сульфатостойкие портландцементы), обеспечивающие их применение в специфических условиях.

Экспериментальная часть

Опыт 1. *Реакция производства негашеной извести (строительной извести).*

В небольшой фарфоровый тигель на 1/2 объема поместите кусочки известняка примерно одинаковой величины. Тигель с веществом поставьте на нагретую до 900-1000 °С муфельную печь и прокалите в течение 20-30 минут. Напишите уравнение реакции разложения известняка. Приведите химическое и техническое названия образовавшегося известкового вяжущего вещества.

Осторожно перенесите тигель с продуктом обжига в эксикатор для охлаждения. Почему нельзя охлаждать тигель с веществом на воздухе? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите виды воздушной извести, выпускаемые промышленностью.

Опыт 2. Приготовление гашеной извести.

Извлеките из эксикатора охлажденный тигель (опыт 1) и перенесите несколько кусочков продукта обжига в другой тигель. Постепенно по каплям добавляйте воду до прекращения бурной реакции и образования порошкообразного продукта. Внимательно наблюдайте за ходом реакции и отмечайте:

- тепловой эффект процесса;
- изменение состояния и объема исходного вяжущего вещества.

Выразите наблюдаемый процесс уравнением химической реакции. Как называется этот процесс? Что такое известь-пушонка?

Опыт 3. Приготовление известкового теста.

К полученному в опыте 2 порошку гидратной извести (“пушонка”) добавляйте воду до образования пластичного теста. Приготовьте из теста кирпичик и через некоторое время пронаблюдайте схватывание теста, т.е. потерю тестом пластичности.

Опыт 4. Приготовление “известкового молока” и известковой воды.

Порцию негашеной извести (опыт 1) осторожно загасите водой и приготовьте тесто. К полученному тесту гашеной извести прилейте избыток воды до образования суспензии. Что собой представляет суспензия гашеной извести? Как она называется? Дайте суспензии отстояться. Несколько капель прозрачного раствора перенесите пипеткой в чистую пробирку и добавьте каплю фенолфталеина. Объясните изменение окраски фенолфталеина. Напишите соответствующее уравнение электролитической диссоциации. Как называется раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой суспензии гашеной извести?

Опыт 5. Карбонизация извести.

Кирпичик из гашеной извести (опыт 3) поместите в сухую пробирку. Пропускайте в нее углекислый газ из аппарата Киппа до появления на стенках пробирки влаги. Отмечайте тепловой эффект процесса. Напишите уравнение протекающей реакции. Какое значение имеет эта реакция в процессе твердения известковых вяжущих веществ?

Опыт 6. Реакция производства строительного гипса.

Несколько кусочков природного гипсового камня поместите в фарфоровую чашку (или тигель) и поставьте в сушильный шкаф с температурой 150-170 °С. Через 15-20 минут тигель перенесите для охлаждения в эксикатор. Обратите внимание на изменение внешнего вида гипсового камня.

Напишите уравнение реакции частичной дегидратации природного гипса. Приведите химическое и техническое названия полученного гипсового вяжущего вещества.

Опыт 7. Реакция твердения строительного гипса.

К полученному в опыте 3 строительному гипсу прибавляйте небольшими порциями воду до образования тестообразной пластичной массы. Перенесите ее на монету, поверхность которой предварительно смазана вазелином (или на другой предмет с рельефной поверхностью). Через 10-15 минут после того, как тесто схватится, осторожно удалите монету: на поверхности вяжущего вещества образуется слепок монеты. Как изменится объем вяжущего теста при твердении? Напишите уравнение реакции твердения строительного гипса.

Опыт 8. Реакция твердения магнезиального цемента.

Растворите в фарфоровой чашке около 1г кристаллогидрата хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в возможно малом количестве воды и добавьте при перемешивании 1г оксида магния. Полученную тестообразную массу поместите на стеклянную пластинку и оставьте до следующего занятия. Магнезиальный цемент застывает в твердую, легкополирующуюся массу. Какое вещество составляет основу магнезиального вяжущего вещества? Каким раствором оно затворяется для получения магнезиального цемента? Напишите уравнение реакции схватывания магнезиального цемента.

Опыт 9. Образование $Ca(OH)_2$ при твердении портландцемента.

В фарфоровую чашку поместите немного порошка портландцемента и добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Показывает ли фенолфталеин щелочную среду? К этой порции порошка цемента добавляйте небольшими порциями воду до образования кашицеобразной массы (цементное тесто). Что наблюдается? Как изменяется окраска индикатора, о чем она свидетельствует? Объясните наблюдаемые явления, записав уравнения реакций взаимодействия минералов цементного клинкера с водой.

Составьте таблицу:

Т а б л и ц а 7

Продукты взаимодействия минералов цементного клинкера с водой

Минералы клинкера	Продукты гидратации и гидролиза (гидратные новообразования)

Опыт 10. Изучение качественного состава водной вытяжки портландцемента.

Насыпьте в пробирку небольшую порцию порошка цемента (0,5-1 см высотой), прилейте дистиллированной воды до половины объема и хорошо перемешайте стеклянной палочкой. Дайте образовавшейся суспензии

отстояться, затем отфильтруйте через складчатый бумажный фильтр. К нескольким каплям водной вытяжки цемента (фильтрат) добавьте каплю фенолфталеина и отметьте изменение окраски индикатора. Какие ионы обнаружены? К другой порции вытяжки (1-2 мл) прилейте раствор карбоната натрия. Что наблюдается? На присутствие каких ионов в водной вытяжке портландцемента указывает результат реакции? Составьте уравнение соответствующей качественной реакции. Результаты опыта впишите в таблицу:

Т а б л и ц а 8

Качественный состав водной вытяжки портландцемента

Реактив	Наблюдаемый эффект	Ионы	Уравнение реакции
Фенолфталеин			
Р-р Na_2CO_3			

Какое вещество обнаружено в водной вытяжке цемента? Напишите уравнение его диссоциации в растворе.

О п ы т 11. Ускорение процесса схватывания портландцемента.

В три фарфоровые чашки поместите по 5г порошка портландцемента и затворите каждую порцию отдельно одинаковыми объемами следующих растворов так, чтобы образовалось тесто: первую – горячей водой, вторую – раствором хлорида кальция; третью – раствором смеси хлорида натрия и карбоната калия. Последний раствор готовится заранее из расчета 17 г NaCl и 50 г K_2CO_3 на 1 л воды. Смеси размешайте стеклянными палочками. Для каждой пробы цементного теста определите время начала схватывания, т.е. промежуток времени с момента затворения порошка до потери пластичности теста. Полученные данные запишите в таблицу:

Т а б л и ц а 9

Ускорение процесса схватывания портландцемента

№ пробы	Добавка к затворителю	Время затворения, мин	Время начала схватывания, мин	Сроки схватывания, мин
1				
2				
3				

Укажите, какая из добавок оказывает наибольший, ускоряющий схватывание теста эффект. Объясните, на чем основано ускоряющее действие добавок.

Опыт 12. Изготовление газоцемента.

В качестве формы для твердения образцов цементного теста используйте одинаковые полиэтиленовые стаканчики, смазанные изнутри вазелином. Увлажните поверхность фарфоровой чашки водой и насыпьте в нее 10 г цементного порошка, 1 г молотой негашеной извести. Перемешивая смесь стеклянной палочкой, затворяйте ее горячей водой (70-80 °С) до образования тестообразной массы. В приготовленное тесто внесите 1-2 микрошпателя порошка алюминия, смесь тщательно перемешайте. Затем перенесите тесто в форму для твердения. Через 1-2 мин начинается газовыделение, которое достигает наибольшей интенсивности через 5-7 мин. Одновременно приготовьте цементное тесто вышеуказанного состава, но без добавки порошка алюминия и перенесите в другую форму. По окончании газовыделения и схватывания теста сравните на весах массы этих двух образцов. Поясните результат взвешивания. На каком свойстве металлического алюминия основана технология изготовления газоцемента? С каким составляющим (компонентом) цементного порошка взаимодействует алюминий? Напишите уравнение реакции.

Вопросы и задачи

1. Дайте определение неорганических вяжущих веществ.
2. Какие из приведенных вяжущих веществ относятся к воздушным: известь, портландцемент, глиноземистый цемент, строительный гипс?
3. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе применения строительного гипса.
4. Для получения известкового теста на каждый килограмм негашеной извести берут 2,5 л воды. Во сколько раз это превышает массу воды, которая соответствует уравнению реакции?
5. Важнейшими составными частями портландцемента являются силикаты кальция, которые можно представить как соединения оксида кальция и оксида кремния следующего состава: CaO – 73,7 %, SiO₂ – 26,3 % и CaO – 65,1 %, SiO₂ – 34,9 %. Сколько молей оксида кальция приходится в каждом из этих соединений на 1 моль SiO₂?
6. Вычислите тепловой эффект реакции образования 1 кг гидроксида кальция (гашеной извести) из оксида кальция и воды, используя стандартные теплоты образования (ΔH_{298}^0)

Вещества	Ca(OH) _{2(к)}	CaO _(к)	H ₂ O _(ж)
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-986,5	-635,1	-286

7. Какой из минералов служит сырьем для производства строительного гипса: CaCO₃, CaSO₄·2H₂O, Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O?

8. Дайте определение гидравлических неорганических вяжущих веществ.

9. Рассчитайте массовую долю кальция в природном гипсе.

10. Насколько увеличится масса (50 кг) полуводного гипса при его твердении?

11. Сколько строительного гипса можно получить при обжиге 1 т природного гипса?

12. При гашении образца чистой жженой извести добавление воды было прекращено, когда масса этого образца увеличилась на 30 %. Рассчитайте, вся ли известь была погашена.

13. Напишите уравнение реакции разложения карбоната кальция и определите тепловой эффект разложения CaCO_3 , используя стандартные теплоты образования:

Вещества	$\text{CaCO}_{3(\text{к})}$	$\text{CaO}_{(\text{к})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-1206,8	-635,1	-393,5

14. Сколько кг оксида кальция можно получить при прокаливании 3 т известняка, если известняк, применяемый для получения извести, содержит в среднем 95% карбоната кальция?

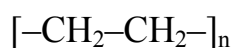
Лабораторная работа № 14 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Теоретическое введение

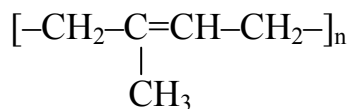
Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это химические вещества, которые состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев), соединенных между собой химическими связями.

Такие молекулы имеют высокую молекулярную массу (10^4 - 10^6) и называются *макромолекулами*.

Высокомолекулярные соединения часто называют просто *полимерами* (от греч. poly – много и meros – часть). Макромолекулы полимеров построены из элементарных звеньев – остатков *мономеров*:



Полиэтилен



Полиизопрен

Мономер – это исходное низкомолекулярное соединение.

Число элементарных звеньев в макромолекуле (n) называется *степенью полимеризации* полимера.

Полимеры с низкой степенью полимеризации и небольшой молекулярной массой (меньше 5000) называются *олигомерами*.

В зависимости от формы макромолекул различают линейные, разветвленные и пространственные (трехмерные) полимеры (рис. 8).

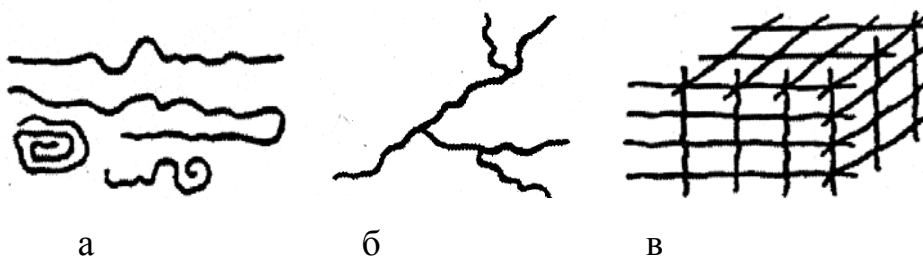


Рис. 8. Форма полимерных цепей макромолекул:
а – линейная; б – разветвленная; в – трехмерная

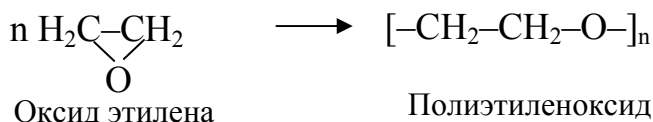
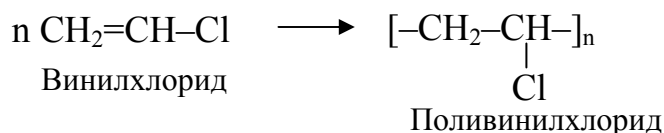
Линейные макромолекулы представляют собой длинные цепи (*волокна*) без ответвлений. Разветвленные – длинные цепи с боковыми ответвлениями. Пространственные (трехмерные) построены из соединенных («сшитых») между собой макромолекулярных цепей.

По происхождению полимеры различают натуральные (биополимеры), искусственные (полученные обработкой натуральных волокон) и синтетические.

Методы получения полимеров. Синтез полимеров состоит из двух этапов: получения мономеров и превращения их в полимеры. Второй этап можно осуществить двумя способами: полимеризацией или поликонденсацией.

Полимеризация – это реакция соединения нескольких молекул мономера, при которой не происходит выделения побочных низкомолекулярных продуктов, т.е. она не сопровождается изменением элементарного состава мономера.

В реакцию полимеризации могут вступать молекулы, содержащие кратные связи или циклы:

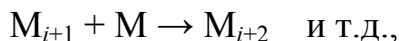
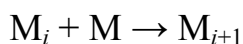


Поликонденсация – это процесс образования полимеров путем химического взаимодействия мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ (H_2O , NH_3 и т.д.).

В реакцию поликонденсации могут вступать молекулы, содержащие две (и более) функциональные группы: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$ и др.

Полимеризация. В зависимости от характера роста макромолекул полимеризация может быть: цепная и ступенчатая. Известна также смешанная ступенчато-цепная полимеризация.

Цепную полимеризацию в общем виде можно представить схемой:



где M – молекула мономера; M_i , M_{i+1} , M_{i+2} – растущие полимерные цепи.

В случае ступенчатой полимеризации схема иная:



т.е. имеет место взаимодействие олигомеров M_i и M_j между собой.

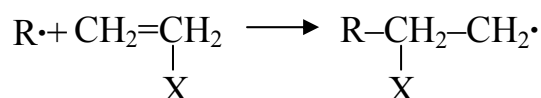
Взаимодействие происходит только между мономерами и растущей цепью.

Цепная полимеризация включает в себя три основные стадии:

- инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи.

Цепная полимеризация может протекать по свободно-радикальному, ионному или координационному механизму.

В случае *свободно-радикальной полимеризации* свободный радикал (частица с неспаренным электроном) атакует двойную связь в молекуле мономера, что приводит к образованию нового радикала (это стадия инициирования):



где X – алкил, арил, Cl, CN и т.д.

Источником свободных радикалов могут быть инициаторы – это обычно термически неустойчивые соединения, распадающиеся с образованием свободных радикалов. Свободные радикалы отличаются высокой активностью.

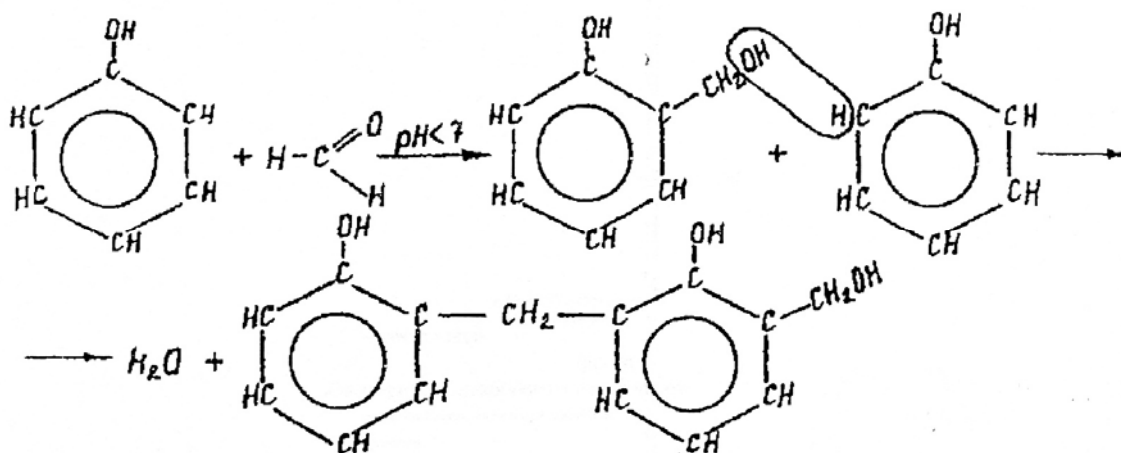
Следующая стадия – рост цепи: образовавшийся радикал атакует следующую молекулу мономера и т.д.

Обрыв цепи может происходить в результате соединения двух радикалов (реакции рекомбинации, диспропорционирования и др.).

Поликонденсация. Протекает по ступенчатому механизму (как ступенчатая полимеризация, но с выделением низкомолекулярного соединения).

Рассмотрим поликонденсацию на примере получения фенолформальдегидной смолы из фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и формальдегида CH_2O . В зависимости от соотношения компонентов и условий процесса поликонденсации образуются новолачные или резольные смолы.

Новолачные смолы образуются при небольшом избытке фенола с кислотным катализатором при нагревании:



Резольные смолы получают при небольшом избытке формальдегида со щелочным катализатором.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение полистирола.

В пробирку поместите 5 г стирола. В качестве инициатора добавьте 0,05 г перекиси бензоила. Осторожно нагрейте на кипящей водяной бане в течение 30-40 минут. Наблюдайте образование стекловидной массы полистирола.

Составьте схему радикальной полимеризации стирола.

Опыт 2. Получение полиметакрилата (органического стекла).

Органическое стекло (оргстекло, плексиглас) – это полиметилметакрилат, синтетический полимер метилметакрилата.

Налейте в пробирку 2-3 см³ метилового эфира метакриловой кислоты. В качестве инициатора добавьте 0,05 г перекиси бензоила. Нагревайте пробирку с содержимым на кипящей водяной бане, пока жидкость не примет сиропобразную консистенцию. После этого поместите пробирку в стакан с водой, нагретой до 60-70 °С.

Когда полимер затвердеет, разбейте пробирку и извлеките стекловидную массу полиметилметакрилата.

Составьте схему полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты.

Опыт 3. *Получение глифталевой смолы.*

В фарфоровый стакан поместите 22,0 г фталевого ангидрида и 13,3 г безводного глицерина и прикройте его часовым стеклом. Смесь быстро нагрейте на воздушной или песчаной бане до температуры 180 °С и поддерживайте эту температуру в течение двух часов. Затем реакционную смесь нагрейте до 200-220 °С и нагревание продолжайте до образования полимера, труднорастворимого в ацетоне.

В процессе синтеза отберите пробы реакционной смеси. Первую пробу отберите тотчас же после расплавления фталевого ангидрида, следующие пробы – через 15, 30, 45 мин. и через 1, 2 часа. Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках воронки. Перед отбором пробы счистите его в реакционный сосуд и тщательно перемешайте реакционную смесь. Работу следует проводить в вытяжном шкафу.

Составьте схему получения глифталевой смолы.

Опыт 4. *Получение искусственных полимеров – нитроцеллюлозы.*

Налейте в сухой стеклянный или фарфоровый стакан 4-5 см³ концентрированной азотной кислоты и осторожно добавьте 8-10 см³ концент-

рированной серной кислоты. Охладите сильно разогревшуюся смесь кислот, внести в нее около 0,2 г целлюлозы (чистой ваты) и перемешайте стеклянной палочкой. (Работу следует выполнять в вытяжном шкафу!)

Поместите стакан в водяную баню (50-60 °С) и непрерывно перемешивайте содержимое стакана стеклянной палочкой. Через 5-6 мин выньте той же стеклянной палочкой из стакана вату, поместите ее в воронку, вставленную в колбочку, и тщательно промойте под краном водопроводной водой. Промытую вату отожмите стеклянной палочкой, а затем фильтровальной бумагой, после чего просушите в течение нескольких минут на воздухе. Полученную таким образом нитроклетчатку разделите на две части. Одну из них внесите с помощью щипцов в пламя горелки.

Другую часть нитроцеллюлозы поместите в сухую пробирку (потушите огонь), прилейте 5-6 см³ ацетона и перемешайте стеклянной палочкой. Получается густой коллоидный раствор. Небольшую часть этого раствора вылейте на стеклянную пластинку. Наблюдайте образование пленки (после испарения растворителя).

Опыт 5. Качественное определение растворимости.

Поместите в пять пробирок с притертыми пробками по 0,5 г хорошо измельченных полимеров: полистирола, поливинилхлорида, каучука, фенолоформальдегидного полимера (или других, по указанию преподавателя). Прилейте по 5 см³ растворителя (в соответствии с табл. 10) в каждую пробирку и оставьте стоять в штативе 20-30 минут при комнатной температуре, изредка встряхивая содержимое пробирок. По истечении времени отмечайте произошедшие изменения в пробирках. При частичном растворении или набухании полимера проверьте его растворимость при повышенной температуре. Для этого пробирку с испытываемой смесью нагрейте на кипящей водяной бане в течение 10 минут и вновь отметьте произошедшие изменения. (Работу следует выполнять в вытяжном шкафу!)

Т а б л и ц а 10

Рекомендуемые растворители и осадители

Полимер	Растворитель	Осадитель
Полистирол	Бензол	Метиловый спирт, бензин
Поливинилхлорид	Дихлорэтан	Низшие спирты
Каучук		
Фенолформальдегидные смолы	Ацетон, этиловый спирт	Вода
Полиметилметакрилат	Бензол	Бензин
Поливинилацетат	Низшие спирты	Вода, эфир
Полиуретаны	Циклогексан	Вода
Полиэфиры	Ацетон	Вода, низшие спирты
Полиамиды	Крезол, диметилформальдегид	Низшие спирты
Карбамидные полимеры	Вода	Раствор HCl

Опыт 6. Количественное определение растворимости.

В коническую колбу поместите 0,1 г хорошо измельченного фенолоформальдегидного полимера и растворите его в 3 см³ ацетона. Из бюретки прилейте к раствору воду (по каплям при постоянном помешивании) до появления мути. Определите объем добавленной воды (см³). Рассчитайте растворимость фенолоформальдегидного полимера в ацетоне путем деления объема воды на 1 см³ взятого ацетона.

Опыт 7. Термическое разложение полимера при обычном горении.

Внесите образец полимера в пламя горелки. При легком воспламенении образца сразу удалите его из пламени; если он плавится и сжигается, держите в огне до воспламенения, но не более 10 секунд. Воспламенившийся материал наблюдайте вне пламени горелки. Определите запах продуктов горения, а по запаху – тип полимера по табл. 11.

Т а б л и ц а 11

Поведение полимеров при горении

Полимер	Отношение к нагреванию	Цвет пламени	Запах
Полиэтилен или его гомолог	Плавится легко, загорается, не обугливается	Почти несветящееся	Горелого парафина (свечи)
Поливинилхлорид	Плавится с разложением, горит только в пламени горелки, обугливается	Коптящее, зеленое (у основания), после гашения белый дымок	Резкий запах хлороводорода
Полистирол	Плавится, горит и вне пламени горелки, обугливается	Пламя большое, коптящее, яркое	Сладковатый, цветочный запах
Карбаминоформальдегидная смола	Не горит, сохраняет форму, частично обугливается	–	Запах формальдегида и аммиака
Меламиноформальдегидная смола	То же	–	Сильный запах рыбы и формальдегида
Фенолоформальдегидная смола	То же	–	Запах фенола и формальдегида
Полиметилметакрилат	Загорается не сразу, горит вне пламени горелки, не обугливается	Среднее пламя, светящееся с потрескиванием	Запах эфирный, сладковатый, цветочно-плодовый
Вискозный шелк	Легко загорается и горит вне пламени горелки. Зола легкая, бесцветная	–	Запах жженой бумаги
Ацетатный шелк	Предварительно плавится. Горит медленно и вне пламени горелки. Образуется твердый темный шарик	–	Запах уксусной кислоты
Капрон	Плавится, образуя янтарный шарик. Загорается не сразу, горит быстро, а вне пламени горелки плавится и тухнет	–	Запах жженого рога
Лавсан	Не горит, плавится с образованием твердого неровного шарика	–	–
Хлорин	Плавится и обугливается, вне пламени не горит	–	Запах хлора

Вопросы и задачи

1. Дайте определение понятиям «полимер», «мономер», «олигомер».
2. Формула вещества, которое может являться одним из исходных для проведения реакции полимеризации, имеет вид ...
 - а) $\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$;
 - б) $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$;
 - в) $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$;
 - г) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.
3. Формула вещества, которое может являться одним из исходных для проведения реакции поликонденсации, имеет вид ...
 - а) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$;
 - б) $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$;
 - в) $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$;
 - г) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$.
4. Напишите схемы цепной и ступенчатой полимеризации. Чем они различаются?
5. Какое вещество может выступать в качестве инициатора полимеризации: а) стирола; б) эфира метакриловой кислоты?
6. Чем определяется горючесть полимеров?
7. Перечислите особенности горения полимеров: а) хлорина, капрона, лавсана, вискозного и ацетатного шелка; б) полистирола, поливинилхлорида, меламиноформальдегидного полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учебное пособие содержит лабораторные работы по разделам дисциплины «Химия» для студентов 1-го курса направления подготовки «Строительство» в соответствии с ФГОС ВПО.

Изложенные в данном учебном пособии материалы представлены в объеме, достаточном для самостоятельной подготовки студентов к лабораторным занятиям, контрольным работам в рамках учебной программы дисциплины «Химия».

В пособие не вошли специальные вопросы общей химии вследствие ограниченного числа часов, отведенных на лекционный курс и лабораторный практикум. К числу таких вопросов относятся сведения о качественном и количественном анализе веществ и физико-химические методы анализа. Эти вопросы предлагаются студентам для самостоятельного изучения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин, Н.В. Общая химия [Текст]: учебник для технических направлений и специальностей / Н.В. Коровин. – 12-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2010. – 557 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. – 30-е изд., испр. – М.: Интеграл-Пресс, 2010. – 727 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст]: учебник для вузов / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2008. – 743 с.
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс [Текст]: учеб. пособие / В.В. Вольхин. – 2-е изд. – СПб.: Лань, 2008. – 464 с.
5. Сидоров, В.И. Общая химия [Текст]: учебник / В.И. Сидоров, Е.Е. Платонова, Т.П. Никифорова. – М.: АСВ, 2012. – 312 с.
6. Артеменко, А.И. Органическая химия [Текст]: учеб. пособие / А.И. Артеменко. – 6-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2007. – 559 с.
7. Коровин, Н.В. Лабораторные работы по химии [Текст] учеб. пособие / Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова. – 4-е изд., перераб. – М.: Высшая школа, 2007. – 256 с.
8. Общая и неорганическая химия [Текст]: лабораторный практикум / П.М. Кругляков [и др.]; под общ. ред. проф. П.М. Круглякова. – 3-е изд., испр. и доп. – Пенза: ПГУАС, 2010. – 212 с.
9. Лабораторный практикум по химии [Текст]: учеб. пособие / И.И. Грекова [и др.] ; под общ. ред. В.В. Заречанской; Воронеж. гос. архит.-строит. ун-т. – Воронеж, 2005. – 179 с.
10. Хомченко, Г.П. Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода [Текст]: учеб. пособие для вузов / Г.П. Хомченко. – 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1980. – 333 с.
11. Семишин, В.И. Лабораторные работы по общей химии [Текст] / В.И. Семишин. – М.: Высшая школа, 1971. – 272 с.

Приложение 1

Названия кислот и их кислотных остатков

Формула кислоты	Название кислоты		Формула аниона кислотного остатка	Название аниона кислотного остатка
	русское	международное		
1	2	3	4	5
HCl	хлороводородная	хлоридная	Cl ⁻¹	хлорид
HI	йодоводородная	йодидная	I ⁻¹	йодид
HBr	бромоводородная	бромидная	Br ⁻¹	бромид
HF	фтороводородная	фторидная	F ⁻¹	фторид
HClO	хлорноватистая	гипохлоритная	ClO ⁻¹	гипохлорит
HClO ₄	хлорная	перхлоратная	ClO ₄ ⁻¹	перхлорат
HMnO ₄	марганцевая	перманганатная	MnO ₄ ⁻¹	перманганат
H ₂ SO ₄	серная	сульфатная	SO ₄ ⁻²	сульфат
H ₂ SO ₃	сернистая	сульфитная	SO ₃ ⁻²	сульфит
H ₂ S	сероводородная	сульфидная	S ⁻²	сульфид
H ₂ S ₂ O ₃	тиосерная	тиосульфатная	S ₂ O ₃ ⁻²	тиосульфат
H ₂ Cr ₂ O ₇	дихромовая	дихроматная	Cr ₂ O ₇ ⁻²	дихромат
H ₂ CrO ₄	хромовая	хроматная	CrO ₄ ⁻²	хромат
HNO ₃	азотная	нитратная	NO ₃ ⁻¹	нитрат
HNO ₂	азотистая	нитритная	NO ₂ ⁻¹	нитрит
H ₃ PO ₄	ортофосфорная	ортофосфатная	PO ₄ ⁻³	ортофосфат
H ₂ CO ₃	угольная	карбонатная	CO ₃ ⁻²	карбонат
H ₂ SiO ₃	кремневая	силикатная	SiO ₃ ⁻²	силикат
H ₃ BO ₃	ортоборная	ортоборатная	BO ₃ ⁻³	ортоборат
HCN	циановодородная	цианидная	CN ⁻¹	цианид
CH ₃ COOH	уксусная	ацетатная	CH ₃ COO ⁻¹	ацетат
H ₃ AsO ₄	мышьяковая	арсенатная	AsO ₄ ⁻³	арсенат

Приложение 2

Стандартные энтропии S_{298}^0 и энтальпии $\Delta_f H_{298}^0$ образования некоторых веществ

Вещество и агрегатное состояние	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль
$C_2H_{2(g)}$	200,82	+226,75
$CS_{2(g)}$	-	+115,28
$C_2H_{4(g)}$	219,45	+52,50
$CO_{(г)}$	186,19	-74,85
$CO_{2(г)}$	197,91	-110,52
$C_2H_5OH_{(г)}$	213,65	-393,51
$C_2H_5OH_{(ж)}$	282,40	-234,96
$H_2O_{(г)}$	161,00	-276,00
$H_2O_{(ж)}$	188,72	-241,18
$H_2S_{(г)}$	69,98	-286,00
$NO_{(г)}$	205,64	-20,15
$NH_{3(г)}$	210,65	+90,37
$NH_4Cl_{(тв)}$	192,50	-46,19
$CaO_{(тв)}$	95,81	-315,39
$CaCO_{3(тв)}$ кальцит	38,07	-635,10
$Fe_2O_{3(тв)}$	91,71	-1206,83

Приложение 3

Плотность и массовые доли водных растворов некоторых солей при температуре 20 °С

Массовая доля, %	Плотность, г/см ³		
	NaCl	Na ₂ CO ₃	MgSO ₄
0	1,000	1,000	1,000
2	1,012	1,019	1,019
4	1,027	1,040	1,039
6	1,041	1,061	1,060
8	1,056	1,081	1,082
10	1,071	1,103	1,103
12	1,086	1,240	1,126
14	1,101	1,146	1,148
16	1,116	1,170	1,172
18	1,132	1,185	1,195
20	1,142	-	1,220
22	1,164	-	1,245

Приложение 4

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролиты	Формула	Числовые значения констант диссоциации	Степень диссоциации (α) в 0,1 н растворе
1	2	3	4
Азотистая кислота	HNO_2	$K=4,0 \cdot 10^{-4}$	0,064
Гидроксид аммония	NH_4OH	$K=1,8 \cdot 10^{-5}$	0,013
Муравьиная кислота	HCOOH	$K=1,76 \cdot 10^{-4}$	0,042
Ортоборная кислота	H_3BO_3	$K_1=5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$	0,007
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1=7,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3=2,2 \cdot 10^{-13}$	0,27
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$	0,20
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1=5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2=1,2 \cdot 10^{-13}$	0,07
Циановодородная кислота	HCN	$K=7,2 \cdot 10^{-10}$	0,009
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1=4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2=5,6 \cdot 10^{-11}$	0,017
Уксусная кислота	CH_3COOH	$K=1,75 \cdot 10^{-5}$	0,013
Фтороводородная кислота	HF	$K=7,2 \cdot 10^{-4}$	0,085
Хлорноватистая кислота	HClO	$K=3,0 \cdot 10^{-8}$	0,05
Вода	H_2O	$K=1,86 \cdot 10^{-16}$	
Кремниевая кислота	H_2SiO_3	$K_1=2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,6 \cdot 10^{-12}$	
Гидроксид цинка	Zn(OH)_2	$K_1=2,04 \cdot 10^{-8}$ $K_2=7,59 \cdot 10^{-10}$	
Гидроксид железа(II)	Fe(OH)_2	$K_{II}=1,82 \cdot 10^{-7}$	
Гидроксид железа(III)	Fe(OH)_3	$K_I=6,76 \cdot 10^{-3}$	
Гидроксид никеля(II)	Ni(OH)_2	$K_I=1,20 \cdot 10^{-11}$	
Гидроксид алюминия(III)	Al(OH)_3	$K_I=9,55 \cdot 10^{-6}$ $K_{II}=1,35 \cdot 10^{-6}$ $K_{III}=3,26 \cdot 10^{-8}$	
Гидроксид меди(II)	Cu(OH)_2	$K_{II}=4,57 \cdot 10^{-8}$	

Приложение 5

Растворимость солей и оснований в воде

(Р – растворимое, М – малорастворимое, Н – практически нерастворимое вещество, прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой)

Анионы	Катионы																			
	Li ⁺	Na ⁺ , K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	-	Р	Н	-	Р	Р
NO ₃ ¹⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-	-	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	-	-	Р	-	Н	Н	-	-	Н	Н	-	Н	-	-	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	-	-	-	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Р	Н	Н	Н	Р	-	Р	Р	Н	-	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	-	-	-	-	Н
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	Н	-	-	-	Н	Н	Н
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Р	Р	Р	Н	-	Н	М	М	Р	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Приложение 6

Стандартные электродные потенциалы металлов (ряд напряжений металлов)

Электрод	Электродный процесс (реакция)	Нормальный электродный потенциал (ϕ^0), В	Электрод	Электродный процесс (реакция)	Нормальный электродный потенциал (ϕ^0), В
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Li}$	-3,01	$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{K}$	-2,92	$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,71	$\text{H}^+ \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,36	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,70	$\text{O}_2 \text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,41
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}$	+0,90
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,71	$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pt}$	+1,19
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{O}_2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,40	$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Au}$	+1,42

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа № 1 ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	6
Лабораторная работа № 2 ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	10
Устройство калориметрической установки	11
Лабораторная работа № 3 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	16
Лабораторная работа № 4 РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ	23
Лабораторная работа № 5 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ	33
Лабораторная работа № 6 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	39
Лабораторная работа № 7 ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ	45
Лабораторная работа № 8 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	53
Лабораторная работа № 9 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	61
Лабораторная работа № 10 ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ НА МЕТАЛЛЫ	66
Лабораторная работа № 11 РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ	71
Лабораторная работа № 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	79
Лабораторная работа № 13 МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА	87
Лабораторная работа № 14 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	97

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	105
П р и л о ж е н и е 1	
Названия кислот и их кислотных остатков	106
П р и л о ж е н и е 2	
Стандартные энтропии S_{298}^0 и энтальпии $\Delta_f H_{298}^0$ образования	
некоторых веществ	107
П р и л о ж е н и е 3	
Плотность и массовые доли водных растворов некоторых солей	
при температуре 20 °С.....	108
П р и л о ж е н и е 4	
Константы диссоциации некоторых слабых электролитов.....	109
П р и л о ж е н и е 5	
Растворимость солей и оснований в воде	110
П р и л о ж е н и е 6	
Стандартные электродные потенциалы металлов	
(ряд напряжений металлов)	111
П р и л о ж е н и е 7	
Периодическая система химических элементов	
Д.И. Менделеева	112

Учебное издание

Вилкова Наталья Георгиевна
Беляева Ольга Яковлевна
Кошева Наиля Вафаевна
Нуштаева Алла Владимировна
Шумкина Анна Александровна
Полубояринов Павел Аркадьевич
Еланева Светлана Ивановна

ОБЩАЯ ХИМИЯ. ПРАКТИКУМ

Учебное пособие

2-е изд., испр.

Редактор М.А. Сухова

Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 07.02.2014. Формат 60x84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 6,74. Уч.-изд.л. 7,25. Тираж 80 экз.

Заказ № 26.

Издательство ШУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28

