МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ВЛАДИВОСТОКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЭКОНОМИКИ И СЕРВИСА
Международный институт туризма и гостеприимства
Кафедра туризма и экологии

Методические указания по выполнению лабораторных работ по дисциплине

ХИМИЯ

Направление и направленность (профиль)
23.03.03 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов. Организация транспортного обслуживания

Форма обучения

Очная, заочная

Составитель(и)

Иваненко Н.В., кандидат биологических наук, доцент, кафедра туризма и экологии, Natalya.Ivanenko@vvsu.ru

Утверждены на заседании кафедры туризма и экологии

от 26.04.2021, протокол № 9

Владивосток 2021

Федеральное агентство по образованию

Владивостокский государственный университет
экономики и сервиса

Л.В. БЕЛОУС

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Лабораторный практикум

Владивосток
Издательство ВГУЭС
2020

ББК 24

Лабораторный практикум по курсу общей химии состоит из двух частей: теоретической и экспериментальной. Изучение теоретической части позволит студенту освоить данную тему и химически грамотно выполнить эксперимент. В экспериментальной части приводится подробная методика выполнения опытов. Список рекомендуемой литературы и контрольные вопросы помогут студенту усвоить данный теоретический материал.

Предназначен студентам нехимических специальностей высших учебных заведений.

Составитель: Л.В. Белоус, канд. хим. наук, доцент кафедры ЭПП.

Утверждена на заседании кафедры ЭПП.

Рекомендуется к изданию учебно-методической комиссией Института информатики, инноваций и бизнес-систем ВГУЭС.

© Издательство Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, 2020
(1-е изд. 2003)

Лабораторная работа № 1

КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: *Ознакомиться с некоторыми методами получения и свойствами основных классов неорганических соединений: кислот, оснований, солей, оксидов.*

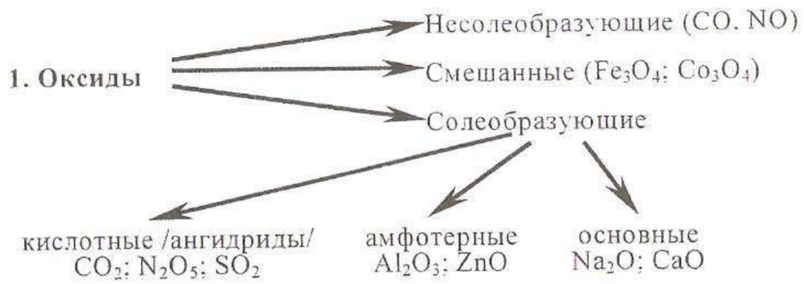
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

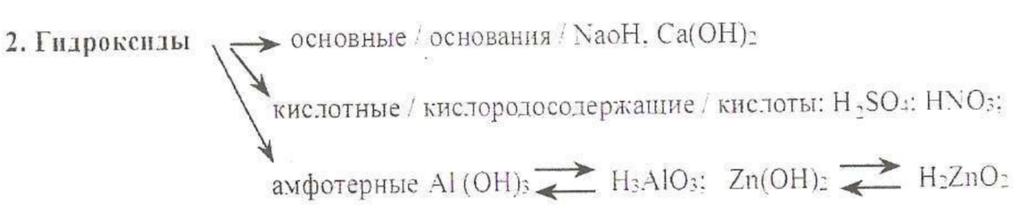
1.1. Классификация неорганических соединений

Все существующие соединения можно разделить на простые и сложные. Простые вещества – это такие вещества, которые образованы одним и тем же элементом. Например: кислород, озон, алмаз, сера и др. Простые вещества, в свою очередь, классифицируются на металлические и неметаллические. В настоящее время известно свыше 400 разновидностей простых веществ.

К сложным соединениям относятся вещества, образованные разными элементами, соединенными между собой химической связью. Число известных сложных соединений близко к миллиону, и ежегодно в химических журналах описывается около двадцати тысяч соединений.

Общепринято классифицировать сложные неорганические соединения по следующей схеме:





3. Соли → средние / нормальные / K_2SO_4, Na_3PO_4

→ двойные → два катиона $KHSO_4$

→ два аниона $MgOHCl$

→ комплексные $K\ [Ag(CN)_2]$

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

Оксиды – это соединения двух элементов, один из которых кислород. Характер оксида определяется его способностью образовывать соли с кислотами и основаниями (а также с кислотными и основными оксидами).

Кислотные оксиды (SO_2, SO_3, P_2O_5, SiO_2 и др.) образуют соли только с основаниями или основными оксидами. Например:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O;$$

$$CaO + CO_2 = CaCO_3.$$

Основные оксиды (Na_2O, CaO, Bi_2O_3 и др.) характеризуются реакцией солеобразования только с кислотами и кислотными оксидами, например:

$$Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O.$$

Амфотерные оксиды (ZnO, Al_2O_3, Cr_2O_3 и др.) образуют соли и с кислотами, и с основаниями, например:

$$Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O;$$

$$Cr_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O = 2Na_3[Cr(OH)_6].$$

Если элемент образует оксиды в нескольких степенях окисления, то оксиды разделяются на амфотерные, основные и кислотные. Как правило, оксиды высших степеней окисления являются кислотными, а низших – основными. Так, MnO_2 – амфотерный оксид, MnO_3, Mn_2O_7 – кислотные, а MnO – основной.

Способы получения оксидов различны. Главные из них:

1. **Взаимодействие простого вещества с кислородом:**

$$C + O_2 = CO_2; \qquad 2Ca + O_2 = 2CaO.$$

2. **Горение сложных веществ:**

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O;$$

$$2C_2H_5OH + 7O_2 = 4CO_2 + 6H_2O.$$

3. **Разложение при нагревании кислородных соединений:**

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

1.2. Кислоты и основания (гидроксиды)

При взаимодействии (прямом или косвенном) оксидов с водой образуются их гидратные формы, которые имеют характер кислот, оснований и амфотерных гидроксидов.

Кислотами называют электролиты, которые при диссоциации образуют катионы водорода.

Например: $HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Получение. Многие кислородные кислоты получают при взаимодействии оксида с водой:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3;$$

или

$$N_2O_5 + H_2O = 2H^+ + 2NO_3^- \text{ (ионная форма).}$$

Если оксиды нерастворимы в воде, то отвечающие им кислоты получают действием другой кислоты на соответствующую соль:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SiO_3$$

или в ионном виде:

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2SiO_3.$$

Бескислородные кислоты (H_2S, HCl, HBr и т. д.) получают взаимодействием водорода с неметаллом с последующим растворением в воде водородного соединения.

Основаниями называют электролиты, которые при диссоциации образуют анион OH^-. $KOH \rightleftarrows K^+ + OH^-$.

Основания, растворимые в воде, называются щелочами ($NaOH$, KOH и др.)

Получение. Растворимые в воде основания получают при взаимодействии металлов или их оксидов с водой, например:

$$2Na + H_2O = 2NaOH + H_2,$$

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH.$$

Нерастворимые в воде основания получают действием щелочей на водные растворы соответствующих солей, например:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$$

Солями называют электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков. Например:

$$KCl \rightleftarrows K^+ + Cl^-$$

$$Al(NO_3)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3NO_3^-$$

По составу различают следующие типы солей: средние – Na_2SO_4, кислотные – $NaHSO_4$, основные – MnOHCl и двойные – $KAl(SO_4)_2$.

Получение. Способы получения солей весьма разнообразны: соли можно получить реакцией нейтрализации, взаимодействием металлов с кислотами, солями, неметаллами, взаимодействием кислот с основными оксидами, взаимодействием основных оксидов с кислотами, взаимодействием щелочей с солями и т. д. Приведем несколько примеров:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2;$$
$$2Al + 6H^+ = 2Al^{3+} + 3H_2;$$
$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$
$$Fe + Cu^{2+} = Fe^{2+} + Cu;$$
$$CaO + CO_2 = CaCO_3.$$

Нужно иметь в виду, что не всякую соль можно получить по тому или иному способу. При выборе способа всегда следует учитывать растворимость исходных и получаемых веществ или расположение металлов в ряду напряжений и т. д. Например, нельзя осуществить взаимодействие $Fe(OH)_2$ с KCl, ибо $Fe(OH)_2$ практически нерастворим в воде.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение кислот

Получение угольной кислоты

В пробирку налить 2–3 мл дистиллированной воды и пропустить в нее (5 мин) диоксид углерода из аппарата Киппа. Затем к полученному раствору добавить 1–2 капли универсального индикатора. Отметьте цвет раствора и определите pH раствора. Что получилось при растворении в воде углекислого газа? Напишите уравнение реакции.

Получение уксусной кислоты

В пробирку внести несколько капель ацетата натрия ($NaCH_3COO$) и добавить 2 – 3 капли серной кислоты. Отметьте ощущаемый запах. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

2.2. Получение оснований

Получение гидроксида магния

В пробирку внести несколько кристаллов оксида магния, прибавить 2–3 мл воды и, пользуясь универсальным индикатором, определить pH полученного раствора. Напишите уравнение реакции.

Получение гидроксида цинка

В две пробирки внести 2 – 3 капли раствора соли цинка. Добавить по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде. Докажите амфотерность гидроксида цинка.

2.3. Получение солей

Получение кислой соли

В пробирку налить 2–3 мл известковой воды ($Ca(OH)_2$) и пропустить через раствор углекислый газ до помутнения раствора и затем продолжить дальше пропускать газ. Что при этом наблюдаете? Объясните происходящий процесс, напишите уравнения реакций.

Получение основной соли

В пробирку внести 2–3 капли сульфата кобальта (П) и прилить по каплям раствор гидроксида натрия до образования синего осадка. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

Получение соли реакцией замещения

В пробирку налить 1–2 мл раствора сульфата меди и опустить в раствор кусочек металлического цинка. Содержимое пробирки слегка нагреть. Что при этом наблюдаете? Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Аналогично проведите реакцию взаимодействия цинка с соляной кислотой. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

Получение соли реакцией обмена

В пробирку внести 2–3 капли раствора нитрата серебра и добавить хлорида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

Получение соли реакцией нейтрализации

В пробирку налить 1–2 мл баритовой воды ($Ba(OH)_2$) и добавить несколько капель серной кислоты. Что при этом наблюдаете? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Что называется оксидами? Какие группы оксидов вы знаете?
2. Охарактеризуйте химические свойства оксидов
3. Что такое кислоты? Какие кислоты называются кислородными и какие бескислородными?
4. Как определяется основность кислот? Охарактеризуйте химические свойства кислот.
5. Какие гидроксиды называются амфотерными? Как определяется кислотность оснований?
6. Какие виды солей различают?
7. Составить уравнения, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 \longrightarrow Fe \longrightarrow FeCl_3 \longrightarrow Fe(NO_3)_3$

б) $Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 \longrightarrow CaO \longrightarrow CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3$

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА

Цель работы: *а) Повторить основные понятия химии. б) Изучить понятие эквивалент, молярная масса эквивалента, закон эквивалентов. в) Научиться практически определять молярную массу эквивалента металла методом вытеснения водорода из кислоты.*

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Атомы, молекулы, ионы, радикалы, эквиваленты, атомные группы, т.е. любой вид реальных частиц и условно существующие доли таких частиц называются элементарными объектами.

В химии применяются не абсолютные значения масс элементарных объектов, а относительные. За единицу относительных атомных масс с 1961 г. принята ***атомная единица массы*** (а.е.м.) равная $^1/_{12}$ массы атома углерода C^{12}.

Относительная атомная масса элемента (A_r) – величина безразмерная, равна отношению средней массы атома элемента к $^1/_{12}$ массы атома углерода C^{12} и выражается в а.е.м.

«r» – начальная буква английского слова «**relative**» – относительный.

Относительная молярная масса вещества (M_r) – величина безразмерная и равна отношению массы молекулы вещества к $^1/_{12}$ массы атома углерода.

$$M_r = A_{r1} + A_{r2} + A_{r3} + \ldots\ldots$$

A_r и M_r показывают во сколько раз масса атома и молекулы больше $^1/_{12}$ массы атома углерода.

В международной системе единиц (**СИ**) за единицу количества вещества принят ***моль.***

Моль (n) – это количество вещества, содержащее столько структурных единиц, сколько атомов содержится в **12 г** углерода C^{12}, т.е. моль – это мера количества вещества.

Один моль любого вещества содержит одно и то же число элементарных объектов – $\mathbf{6{,}02 \times 10^{23}}$ – число Авогадро (N_A).

Различают моль атомов хлора – **n (Cl)**, моль ионов хлора – **n (Cl^-).**

Молярная масса вещества – M (A) – величина, равная отношению массы вещества **m (A)** к его количеству **n**, имеет размерность г/моль или кг/моль.

$$\mathbf{M(A) = m(A) / n(A)}\ \text{г/моль}$$

или молярная масса вещества **M (A)** – это масса одного моль вещества, численно равная его относительной молярной массе (M_r).

Пример: $M_r(H_2SO_4) = 98$ а.е.м. $\quad M(H_2SO_4) = 98$ г/моль

$M_r(NaOH) = 40$ а.е.м. $\quad M(NaOH) = 40$ г/моль.

Между массой вещества – **m (A)**, количеством – **n (A)**, молярной массой – **M (A)** существуют простые соотношения:

1. **M (A) = m (A) / n (A)**
2. **n (A) = m (A) / M (A)**
3. **m (A) = M (A) × n (A),**

Масса вещества и количество вещества – понятия разные.

где: **m (A)** – выражается в г, кг;
n (A) – в моль (слово «моль» не склоняется!);
M (A) – в г/моль, кг/моль.

В 1792 г. Рихтером сформулирован закон эквивалентов: химические вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Эквивалентом вещества ($Э_A$) называют такую его формульную единицу (часть атома, молекулы, иона), которая равноценна по своему действию одному атому водорода в данной реакции.

$Э = {}^1/_Z\, A$, где: Э – эквивалент;
$^1/_Z$ – фактор эквивалентности;
Z – число эквивалентности;
A – вещество (формула).

$f_{экв} = {}^1/_Z$,

Фактор эквивалентности (f (A)) – число, равное той доле частицы А, которая является эквивалентом вещества в данной реакции.

$$Э_{H_2SO_4} = ½\, H_2SO_4;\ f_{экв} = ½$$

$Э_{Ca} = ½$ Ca; $f_{экв} = ½$; Z – валентность элемента.

Пользуясь понятием «моль» как единицей количества вещества, можно дать следующее определение химического эквивалента вещества:

Эквивалент элемента – это такое его количество, которое соединяется с одним моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в соединениях.

Эквивалентом соединения называется определенное количество сложного вещества, которое полностью взаимодействует с одним эквивалентом водорода или другого вещества.

HCl	$Э_{Cl} = {}^1/_1\, Cl$	$f_{экв(Cl)} = {}^1/_1$
H_2O	$Э_O = ½\, O$	$f_{экв(O)} = ½$
NH_3	$Э_N = {}^1/_3\, N$	$f_{экв(N)} = {}^1/_3$
CH_4	$Э_C = ¼\, C$	$f_{экв(C)} = ¼$

Так, фактор эквивалентности простого вещества определяется валентностью элемента.

$Э_{Al} = {}^1/_3\,Al$ $\qquad f_{экв} = {}^1/_3$

$Э_C = ¼\,C$ $\qquad f_{экв} = ¼$

Фактор эквивалентности сложных веществ определяется числом замещенных частиц.

Кислота

$\begin{cases} f_{экв(H_2SO_4)} = ½ \\ Э_{H_2SO_4} = ½\,H_2SO_4 \end{cases}$ $\qquad \begin{cases} f_{экв(H_3PO_4)} = {}^1/_3 \\ Э_{H_3PO_4} = {}^1/_3\,H_3PO_4 \end{cases}$

$\begin{cases} f_{экв(HNO_3)} = {}^1/_1 \\ Э_{HNO_3} = {}^1/_1\,HNO_3 \end{cases}$ $\qquad \begin{cases} f_{экв(H_2CO_3)} = ½ \\ Э_{H_2CO_3} = ½\,H_2CO_3 \end{cases}$

Основание

$\begin{cases} f_{экв(NaOH)} = {}^1/_1 \\ Э_{NaOH} = {}^1/_1\,NaOH \end{cases}$ $\qquad \begin{cases} f_{экв(Ca(OH)_2)} = ½ \\ Э_{Ca(OH)_2} = ½\,Ca(OH)_2 \end{cases}$

$\begin{cases} f_{экв(Cr(OH)_3)} = {}^1/_3 \\ Э_{Cr(OH)_3} = {}^1/_3\,Cr(OH)_3 \end{cases}$

Соль

$\begin{cases} f_{экв(Al_2(SO_4)_3)} = {}^1/_6 \\ Э_{Al_2(SO_4)_3} = {}^1/_6\,Al_2(SO_4)_3 \end{cases}$ $\qquad \begin{cases} f_{экв(Ca_3(PO_4)_2)} = {}^1/_6 \\ Э_{Ca_3(PO_4)_2} = {}^1/_6\,Ca_3(PO_4)_2 \end{cases}$

$Z = n \times m$, где: n – валентность металла

m – число атомов металла

Оксид

$\begin{cases} f_{экв(P_2O_5)} = {}^1/_{10} \\ Э_{P_2O_5} = {}^1/_{10}\,P_2O_5 \end{cases}$ $\qquad \begin{cases} f_{экв(SiO_2)} = ¼ \\ Э_{SiO_2} = ¼\,SiO_2 \end{cases}$

$\begin{cases} f_{экв(Al_2O_3)} = {}^1/_6 \\ Э_{Al_2O_3} = {}^1/_6\,Al_2O_3 \end{cases}$ $\qquad \begin{cases} f_{экв(Na_2O)} = ½ \\ Э_{Na_2O} = ½\,Na_2O \end{cases}$

Молярная масса эквивалента вещества $M(f_{экв}\,A)$ или $M_Э(A)$ – это масса одного эквивалента вещества и равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

$$M_Э(A) = {}^1/_Z \times M(A)\ {}^г/_{моль} \text{ или } M({}^1/_Z A) = {}^1/_Z \times M(A)$$

$\begin{cases} M({}^1/_Z Fe) = {}^1/_Z \times M(Fe) \\ M({}^1/_3 Fe) = {}^1/_3 \times 56 = 18{,}7\ {}^г/_{моль} \end{cases}$ $\qquad \begin{cases} M({}^1/_Z H_2SO_4) = {}^1/_Z \times M(H_2SO_4) \\ M(½\,H_2SO_4) = ½ \times 98 = 49\ {}^г/_{моль} \end{cases}$

Эквивалент, фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента вещества не являются величиной постоянной и определяются количеством замещенных частиц в данной реакции.

Например:

1. $H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

в реакции замещается один атом водорода,

$Э_{H_3PO_4} = {}^1/_1 H_3PO_4;\ M_Э(H_3PO_4) = {}^1/_1 \times M(H_3PO_4)$

2. $H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$

в реакции замещаются два атома водорода

$Э_{H_3PO_4} = ½ H_3PO_4;\ M_Э(H_3PO_4) = ½ \times M(H_3PO_4)$

3. $H_3PO_4 + 3NaOH \longrightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$

в реакции замещаются три атома водорода

$Э_{H_3PO_4} = {}^1/_3 H_3PO_4;\ M_Э(H_3PO_4) = {}^1/_3 \times M(H_3PO_4)$

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент, фактор эквивалентности определяется числом отданных или присоединенных электронов в данной реакции.

Например:

$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

$Э_{KMnO_4} = {}^1/_5 KMnO_4;\quad M_Э(KMnO_4) = {}^1/_5 \times M(KMnO_4),$ т.к.

$Mn^{+7} + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{+2}$ или $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$

Итак, молярная масса эквивалента вещества в реакциях обмена и замещения равна молярной массе этого вещества, деленной на число замещенных частиц.

Пользуясь понятием молярной массы эквивалента вещества, можно сформулировать ***закон эквивалентов:***

Массы реагирующих веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Математическое выражение закона эквивалентов:

$m(A) / m(B) = Э_A / Э_B;$ $\qquad m(A) / m(B) = M_Э(A) / M_Э(B)$

Эквивалентным объемом $(V_Э)$ называется объем, занимаемый одним эквивалентом вещества при нормальных условиях.

Например: для кислорода $M(O_2) = 32\ {}^г/_{моль}$

$32\ {}^г/_{моль}$ —— 22,4 л

$8\ {}^г/_{моль}$ —— X $\qquad X = 5{,}6$ л ($дм^3$)

$M_Э(O) = ½ \times 16 = 8\ {}^г/_{моль},\ M_Э(O_2) = ¼ \times 32 = 8\ {}^г/_{моль}$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение молярной массы эквивалента металла производится в приборе (рис. 2.1).

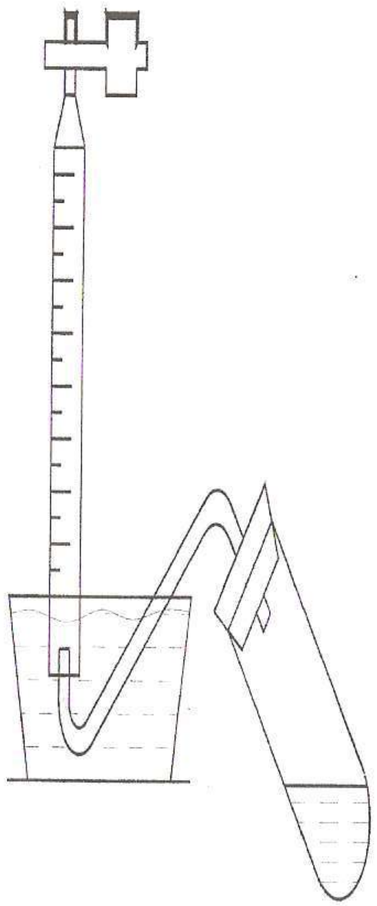


Рис. 2.1. Прибор для определения молярной массы эквивалента металла

Наполните бюретку водой и, закрыв ее пальцем, переверните в чашку с водой, при этом следите, чтобы уровень воды в бюретке в перевернутом состоянии не выходил за ее градуированную часть. Пользуясь зажимом бюретки, установите уровень воды на конечном делении бюретки. Затем подведите газоотводную трубку от пробирки под бюретку. Получите у преподавателя определенную навеску металла. Сразу же запишите ее массу в тетрадь (рабочий журнал).

В пробирку налейте около 3 мл соляной кислоты с помощью пипетки так, чтобы стенки пробирки не были смочены кислотой.

Пробирку с кислотой наклоните и осторожно положите на ее стенку навеску металла, следя за тем, чтобы металл преждевременно не попал в кислоту. Пробирку закройте газоотводной трубкой, ранее подведенной под бюретку. Встряхните пробирку так, чтобы металл упал в кислоту. В результате протекания реакции выделяется водород, который вытесняет воду из бюретки. Когда выделение водорода прекратится, запишите его объем по разности уровней воды в бюретке в начальном и конечном состояниях.

Запишите температуру (t^0C) и давление (P_t) опыта. Результаты измерений запишите по форме:

m – масса металла в мг;

t^0 – температура комнатная;

P_t – атмосферное давление во время проведения опыта в мл рт. ст.;

V_t – объем выделившегося водорода (мл);

h – упругость водяных паров при данной температуре (находятся по таблице).

Расчеты

Объем выделившегося водорода приведите к нормальным условиям, т.е. к объему газа при 0 ^{0}C (273 К) и давлении 760 мл. рт. ст., пользуясь формулой объединенного газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$P_0 V_0 / T_0 = P_t V_t / T,$$

где $P_0 = 760$ мм рт. ст.;

V_0 – объём газа при нормальных условиях (мл);

$T_0 = 273$ к;

P_t – атмосферное давление по барометру (мм рт. ст.);

V_t – объём газа при данных условиях (мл);

$T = 273$ к + t^0 во время опыта.

Из приведенной формулы найти V_0:

$$V_0 = \frac{T_0 (P_t - h) \times V_t}{P_0 T},$$

где **h** – упругость водяных паров; эта поправка введена вследствие того, что давление над водой складывается из давления водорода и водяных паров при данной температуре.

Затем вычислите массу выделившегося водорода, зная, что один литр водорода при нормальных условиях весит 0,089 г.

Зная массу металла и массу вытесненного им водорода, рассчитайте молярную массу эквивалента металла, исходя из закона эквивалентов:

$m(Me) / m(H_2) = M_э(Me) / M_э(H_2)$; $M_э(Me) = m(Me) \times M_э H_2) / m(H_2)$.

Назовите металл, молярная масса эквивалента которого была вами найдена.

Рассчитайте $M_э(Me)$ теоретически и найдите в процентах ошибку опыта.

$$X\% = (M_э(Me)_{теор} - M_э(Me)_{эксп}) / M_э(Me)_{теор} \times 100\%$$

Контрольные вопросы

1. Дать понятие химического эквивалента, фактора эквивалентности.
2. Определение эквивалента простого вещества, сложных веществ. Привести примеры.
3. Молярная масса эквивалента вещества. Определение, формулы расчета.
4. Является ли молярная масса эквивалента вещества постоянной? Ответ обоснуйте.
5. Закон эквивалентов. Формулировка, математическое выражение.

Лабораторная работа № 3

СТРОЕНИЕ АТОМА

Цель: *Изучить строение электронных оболочек атомов. Научиться писать электронные формулы и изображать графически электронную структуру атома.*

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Современные представления о строение атома

Атом представляет собой сложную электронейтральную микросистему находящихся в движении элементарных частиц.

Он состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся масса атома, и отрицательно заряженных электронов, в совокупности образующих электронную оболочку. Ядро содержит протоны, нейтроны и другие элементарные частицы.

Число электронов в атоме равно заряду его ядра. Свойства атомов определяются зарядом их ядер, числом электронов и их состоянием в атоме.

Двойственная природа электронов

Характеристика состояния электронов в атомах основана на положении квантовой механики о двойственной природе электрона, обладающего одновременно свойствами частицы и волны.

Впервые двойственная корпускулярно-волновая природа была установлена для света.

Исследование ряда явлений (излучения раскалённых тел, фотоэффект, атомные спектры) привели к выводу, что энергия испускается и поглощается (передаётся) не непрерывно, а дискретно, отдельными порциями – квантами. Предположение о квантовании энергии впервые было высказано Максом Планком (1900 г.) и позже обосновано Альбертом Эйнштейном (1905 г.). Энергия кванта (E) зависит от частоты излучения (ν): $\Delta E = h \times \nu$, где h – универсальная постоянная (постоянная Планка) = $6{,}63 \times 10^{-34}$ Дж.с.

Приравнивая энергию фотона $h \times \nu$ к полному запасу его энергии mc^2 и, учитывая, что $\nu = c/\lambda$, получим соотношение: $\lambda = h/mc^2$, выражающее взаимосвязь волновых и корпускулярных свойств фотона.

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только излучению, но и любой материальной частице; при этом любой частице, имеющей массу m и движущейся со скоростью v, соответствует волна длиной λ :

$$\lambda = h/m\text{v} \quad \textit{– уравнение де Бройля.}$$

При большой массе частиц, длина волны становится весьма малой. Например, у частицы с массой 1 кг, движущейся со скоростью 1 см/с, $\lambda = 6{,}6\times10^{-27}$ см. Поэтому обнаружить волновые свойства у макрочастиц трудно. С движением электрона ($m = 9{,}1\times10^{-28}$ г, $v = 10^{8}$ см/с) ассоциирует волна длиной порядка 10^{-8} см, т.е.длина волны соизмерима с размерами атомов.

Принцип неопределённости

В волновых свойствах заложен один из принципов волновой механики – (принцип неопределённости (соотношения) Гейзенберга (1925 г.): для малых тел атомного масштаба невозможно одновременно точно определить положение частицы в пространстве (т.е. её координаты) и её скорость (или импульс $P = mv$). Чем точнее определены координаты частицы, тем менее определённой становится её скорость, и наоборот.

Квантово-механическое описание атома.

Состояние электрона в атоме нельзя представить как движение материальной частицы по какой-то орбите. В квантовой механике представление об электронной орбите заменено представлением о вероятности нахождения электрона в различных областях пространства. Современным представлениям отвечает понятие об электронном облаке, плотность которого определяется вероятностью пребывания электрона.

Поскольку движение электрона в атоме имеет волновой характер, квантовая механика описывает его движения в атоме при помощи так называемой волновой функции φ. В общем случае волновая функция зависит от координат трёхмерного пространства и от времени. Для стационарного состояния $\varphi = \varphi(x,y,z)$, где x,y,z – координаты точки.

Физический смысл волновой функции объясняется трудно. Она является формально трёхмерным аналогом амплитуды плоской волны.

В литературе для обозначения совокупности положений электрона в атоме пользуются понятием «орбиталь».

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется орбиталью.

Электрон обладает тремя степенями свободы поступательного движения (три координаты). Это приводит к тому, что в решении волнового уравнения появляются три величины, принимающие только целочисленные значения: n, l, m_l которые называются ***квантовыми числами***.

Волновая функция при заданных трёх квантовых числах (n, l, m_l) называется ***атомной орбиталью*** (АО).

Состояние электрона или орбиталь однозначно определяется набором квантовых чисел n, l, m_l. Этот вывод имеет общее значение, так как квантовые

числа определяют состояние электрона не только в атоме водорода, но и в любом другом атоме.

В графических схемах электронного строения атомов каждая орбиталь обозначается ☐ или__ .

Рассмотрим характеристику каждого квантового числа. Главное квантовое число ***n*** характеризует энергию электрона на орбитали, размер электронного облака, т.е. среднее радиальное расстояние максимума электронной плотности данной атомной орбитали от ядра, т.е. удалённость электрона от ядра; показывает номер энергетического уровня (орбитали) от ядра.

Число ***n*** принимает значения от 1 до∞ , а для атомов в невозбуждённом состоянии от 1 до 7. ***«n»*** не может равняться нулю, т.к. тогда энергия электрона станет равной ∞, что не имеет физического смысла.

Уровни, отвечающие значениям квантового числа ***1,2,3…,*** обозначаются ещё буквами ***K,L,M,….*** Если $n = \infty$, т.е. электрон удаляется на бесконечно большое расстояние от ядра, его энергия равна работе ионизации.

n = 1(K) – первый уровень;
n = 2(L) – второй уровень;
n = 3(M) – третий уровень.

Энергия электрона в атоме квантована и определяется главным квантовым числом.

Когда говорят об энергии АО, подразумевают энергию электрона, находящегося на этой орбитали. Единственный электрон атома водорода будет стремиться занять орбиталь с наименьшей энергией. В этом случае атом водорода будет находиться в самом устойчивом состоянии или в основном состоянии.

Основным состоянием атомной системы называется состояние с наименьшей полной энергией. Остальные возможные состояния атома будут возбуждёнными. Возбуждённым состоянием атомной системы называется состояние, в котором полная энергия системы выше энергии основного состояния.

Так как электрон обладает наряду со свойствами волны и свойствами материальной частицы, то он обладает массой m, скоростью движения v, и, находясь на расстоянии r от ядра, обладает ***моментом количества движения*** $\mu = m\,v\,r$.

Момент количества движения – вторая (после энергии) характеристика электрона и выражается эта характеристика через орбитальное квантовое число ***l***.

Орбитальное, или азимутальное, или побочное квантовое число ***l*** характеризует форму орбитали, следовательно, форму электронных облаков, подуровень энергии, определяет величину орбитального момента количества движения, т.е. ***l*** характеризует энергетическое состояние электрона в подуровне и форму электронного облака. Электроны уровня группируются в подуровни.

l принимает значения от 0 до $(n-1)$, $l = 0,1,2 \ldots (n-1)$.

$n=1$	$l=0$	Каждый уровень имеет определённое
$n=2$	$l=0\ 1$	число значений l, причём каждый
$n=3$	$l=0\ 1\ 2$	начинается с s-орбитали.
$n=4$	$l=\underline{0\ 1\ 2\ 3}$	
	$s\ p\ d\ f$	

$l = 1$ – это p-орбиталь;
$l = 2$ – это d-орбиталь;
$l = 3$ – это f-орбиталь;
$l = 0$ – это s-орбиталь;

В пределах энергетического уровня электроны располагаются по подуровням.

В каждом квантовом уровне число подуровней строго ограничено и равно номеру слоя.

$n = 1$, один подуровень: s
$n = 2$, два подуровня: s и p
$n = 3$, три подуровня: s, p и d

Главное квантовое число n	*Орбиталь l*	*Число подуровней*	*Обозначение подуровня*
1	0	1	1s
2	0,1	2	2s 2p
3	0,1,2	3	3s 3p 3d
4	0,1,2,3	4	4s 4p 4d 4f

Подуровни, как и энергетические уровни, нумеруются в порядке их удаления от ядра.

Появляются специальные формулы записи:

$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

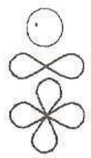
s. p – номер подуровня
2,2,1(в степенях) – число электронов

номер уровня

Максимальное число электронов на подуровне строго лимитировано $s^2p^6d^{10}f^{14}$ и равно $2(2l+1)$.

Отмечалось, что l характеризует форму электронного облака. Согласно квантомеханическим расчётам

s-орбитали имеют сферическую форму
p-орбитали имеют форму гантели
d-орбитали имеют форму сложную



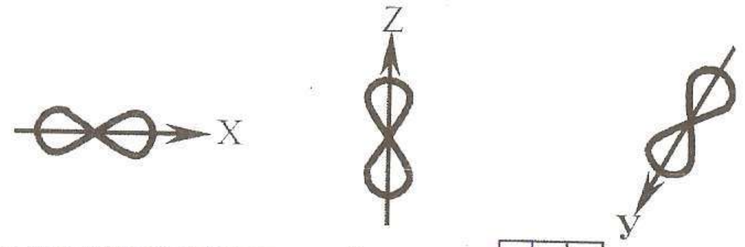
Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали (электронного облака) в пространстве; определяет направление вектора

момента количества движения, т.е. значение проекции орбитального углового момента на выделенное пространство, определяет число электронных орбиталей с данным l.

$$m_l = -l \ldots 0 \ldots +l, \text{ всего } (2l+1) \text{ значений.}$$

Формула $m_l = 2l + 1$ определяет максимальное число энергетических состояний электронов для данного подуровня, т.е. общее число орбиталей с данным l.

Например, для электрона с $l = 1$ $m_l = -1,\ 0,\ +1$ – три значения m_l. Это отвечает трём различным ориентациям p-облака в пространстве, т.е. трём орбиталям: $P_x P_y P_z$.



Графически эти три орбитали изображаются ☐☐☐ ячейками.
Таким образом, s-состоянию при $l = 0$ отвечает одна орбиталь ☐

$l = 1$ (p) три ☐☐☐ p
$l = 2$ (d) пять ☐☐☐☐☐ d
$l = 3$ (f) семь ☐☐☐☐☐☐☐ f

Электрон обладает и собственным магнитным моментом, представление о котором введено в физику в 1925 г. Уленбеком и Гаудсмитом. Для полного описания поведения электрона вводится четвёртое квантовое число – ***спиновое*** m_s или просто ***спин***. Упрощённо спин можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси. m_s – характеризует момент количества движения электрона вокруг собственной оси.

Возможно только два значения $m_s = \pm\ ½$.

Электроны с одинаковым направлением вращения имеют одинаковые значения спинов или, как говорят, ***параллельные спины*** ↑↑, а с противоположными – разное значение спинов, т.е. ***антипараллельные*** ↓↑.

Значит, на s-подуровне один электрон имеет $m_s = +½$, а второй $m_s = -½$, т.е. может быть только два электрона, на $p - 6\bar{e}$, $d - 10\bar{e}$, $f - 14\bar{e}$.

Итак, четыре квантовых числа n, l, m_l, m_s полностью характеризуют состояние (движение) электрона в атоме. Квантовые числа определяют энергию электрона, размер и форму его облака и спиновый момент. При изменении состояния электрона меняются его квантовые числа, т.е. электрон переходит с одной атомной орбитали на другую, при этом поглощается или испускается квант энергии.

Принципы и последовательность заполнения атомных орбиталей в многоэлектронном атоме

В многоэлектронном атоме имеется ***Z*** электронов. Состояние электронов также однозначно определяется значениями квантовых чисел. При заполнении атомных орбиталей электронами соблюдаются следующие принципы:

1. Принцип Паули: В 1925 г. Вольфганг Паули сформулировал принцип: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырёх квантовых чисел.

Из принципа Паули следует, что на одной орбитали может находиться только два электрона с противоположными спинами  , не более. Такие электроны называются ***спаренными***.

Ёмкость энергетического уровня составляет $2n^2$.

$$Nn = 2n^2.$$

2. Принцип наименьшей энергии

Распределение электронов по уровням обусловлено требованием минимума энергии: электроны в атоме стремятся занять положение с наименьшей энергией, что отвечает максимальной устойчивости. Поэтому атомные орбитали заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий, начиная с первого уровня до седьмого, а подуровни в последовательности s, p, d, f. В действительности указанный порядок соблюдается только для первых 3 периодов (18 элементов). Из спектральных данных получена следующая схема, отражающая порядок распределения электронов в атомах, т.е. порядок увеличения энергии:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p$ ***и т.д.***

Как видно из схемы, начиная с 4 периода последовательность заполнения подуровней определяется не только значениями главного квантового числа ***n***, но и значениями орбитального квантового числа ***l***, $n = 1\ 1s^2$; $n = 2\ 2s^2\ 2p^6$.

Третий период: $Na\ 1s^2 2s^2\ 2p^6 3s^1$

$Ar\ 1s^2 2s^2\ 2p^6 3s^2 3p^6$

Аргоном заканчивается третий период. Но для $n = 3\ l = 0,1,2$ т.е. существует ещё 5 орбиталей ***d***-состояния.

За ***Ar*** идёт ***K*** – первый представитель периода. На какой подуровень пойдёт электрон – на ***3d*** или ***4s***?

E3d > E4s, и хотя в третьем слое остаются незаполненными, вакантными пять ***3d***-орбиталей, у калия и кальция заполняются $4s^1$ и $4s^2$. Аналогичная картина будет при переходе от 4 к 5 периоду.

На основе анализа зависимости энергии электрона от порядкового номера советский учёный В.М.Клечковский (1954 г.) сформулировал правила последовательности заселения электронных оболочек:

1. Сначала заполняются орбитали с меньшим значением суммы главного и орбитального квантового числа $(n + l)$ – ***первое правило Клечковского.***

2. При одинаковых значениях суммы $(n + l)$ в первую очередь заполняются орбитали с меньшим значением главного квантового числа ***n – второе правило Клечковского.***

Рассмотренное электронное строение K и Ca соответствует правилу Клечковского. Для ***4s***-орбитали $n = 4, l = 0\ (n+l) = 4$, а для ***3d***-орбитали $n = 3, l = 2\ (n+l) = 5$. Поэтому ***4s*** заполняется раньше, чем ***3d***.

Состояние	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
n + l	3+0 3	3+1 4	3+2 5	4+0 4	4+1 5	4+2 6	4+3 7	5+0 5	5+1 6

Из таблицы видно, что 3d (n + l = 5) заполняется после 4s, 3d, 5s имеют одинаковую сумму (n + l), но согласно второму правилу Клечковского будет идти заполнение от меньшего n к большему

$$3d \longrightarrow 4p \longrightarrow 5s.$$

Например, начиная с 21-го элемента скандия заполняется 3d, хотя имеется два выбора 4p (4 + 1 = 5) и 3d (3 + 2 = 5) – действует 2-ое правило $n = 3 < n = 4$. Cr и Cu составляют исключение, для них наблюдается «провал» или «проскок» одного электрона с $4s^2$ – орбитали на 3d – орбиталь. Полностью 3d-оболочка заполнена у ***Zn***. У галия начнёт заполняться 4p-орбиталь.

$Sc\ 4s^2 3d^1 4p^0$	$Cu\ 4s^1 3d^{10}$
$Ti\ 4s^2 3d^2$	$Zn\ 4s^2 3d^{10}$
$V\ 4s^2 3d^3$	$Ga\ 4s^2 3d^{10} 4p^1$
$Cr^{*)}\ 4s^1 3d^5$	
$Mn\ 4s^2 3d^5$	*) Cr, Cu, Mo, Hb, Ru, Pd, Ag, Pt, Au

* – *для этих атомов наблюдается проскок электрона.*

Существуют два условных способа изображения заселённости электронных оболочек атомов:

1. В виде электронных формул, например: $1s^2 2s^2 2p^3$.
2. В форме квантовых ячеек – графический способ.

1. В первом способе сначала пишется символ соответствующей электронной оболочки, а в виде показателя степени изображается число электронов на данной оболочке. Сумма верхних индексов должна равняться порядковому номеру элемента. Недостатком электронных формул является использование только двух квантовых чисел ***n*** и ***l***.

2. Более полно описывает состояние электронов в атомах метод квантовых ячеек, использующий все четыре квантовых числа. Каждой ячейке отвечает определённая орбиталь, электрон изображается в виде стрелки, а направление стрелки олицетворяет спиновое квантовое число.

s-состоянию отвечает одна орбиталь

P $m_l = (2l + 1)$	три
d	пять
f	семь

Заселение квантовых ячеек (орбиталей) подчиняется правилу Гунда (Хунда): на атомных орбиталях электроны стремятся расположиться так, чтобы сохранилось наибольшее число электронов с параллельным спином, т.е. правило Гунда учитывает m_s.

Такая электронная конфигурация атома будет соответствовать наименьшей энергии.

Согласно правилу Гунда электроны сначала занимают свободные орбитали по одному, образуя конфигурации с максимальным числом неспаренных электронов, только после этого происходит спаривание электронов. Итак, при составлении электронных формул следует исходить из того, что:

1. Порядковый номер элемента указывает на заряд ядра его атома и общее число электронов.

2. Номер периода соответствует количеству энергетических уровней в атоме.

3. Номер группы отвечает числу валентных электронов, т.е. электронов, участвующих в образовании химических связей.

Элементы, у которых застраиваются электронами s-орбитали наружного энергетического уровня, называются s-элементами. К s-семейству относятся элементы главных подгрупп 2 и 1 групп ПСЭ. P-семейство – элементы главных подгрупп 3 и 8, d-семейство – элементы побочных подгрупп, в атомах которых заполняются d-орбитали предпоследнего энергетического уровня. F-семейство – лантаноиды и актиноиды.

Контрольные вопросы

1. Двойственная природа электрона. Уравнение де Бройля.
2. Спектры атомов, как источник информации об их строении.
3. Принцип неопределённости Гейзенберга.
4. Квантовые числа.
5. Основные принципы заполнения электронами орбиталей (принцип Паули, принцип наименьшей энергии, правило Хунда).
6. Электронные формулы и электронно-графические схемы строения атомов.

7. Определение валентных возможностей элемента, исходя из строения электронных оболочек атома.
8. Характеристика свойств элемента по его положению в ПСЭ.

План характеристики элемента

1. Период, группа, семейство, подгруппа.
2. Порядковый номер элемента в ПСЭ. Назвать элемент. Общее число электронов, протонов, нейтронов.
3. Записать электронную формулу и изобразить графически структуру электронных оболочек.
4. Указать валентные электроны, расположение их по ячейкам в нормальном и возбуждённом состояниях. Спинвалентность.
5. Свойства элемента (металл, неметалл, инертный газ, окислитель, восстановитель).
6. Формула высшего оксида, его химическая характеристика.
7. Формула гидроксида, его химическая характеристика.
8. Формула водородного соединения s- и p-элемента.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

Коровин Н. В. Общая химия: Учебник. 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.: ил.

Коровин Н.В., Мингулина Э.И., Рыжова Н.Г. Лабораторные работы по химии: Учеб. пособие для студ. вузов / Под ред. Н.В. Коровина. 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 255 с.: ил.

Павлов Н. Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 458 с.: ил.

Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов / В.И.Фролов, Т.И. Курохтина, З.Н. Дымова и др.; Под ред. Н.Н. Павлова, В.И. Фролова. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 304 с.: ил.

Дополнительная

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов химико-технологических спец. вузов. 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк.; Академия, 2001. – 743 с.: ил.

Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пособие для вузов. 27-е изд., стереотип. – СПб.: Химия, 1988. – 704 с.

Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие для вузов. 26-е изд., стер. – Л.: Химия, 1988. – 272 с.

Коржуков Н. Г. Неорганическая химия: Учеб. пособие для студентов вузов. – М.: МИСИС, 2001. – 367 с.

Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2000. – 527 с.

Приложение

ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА

Цель работы: Освоение газометрического метода изучения химических процессов на примере определения молярной массы эквивалента металла.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Эквивалентом называется: _____

_____

Единица размерности _____

Фактор эквивалентности _____

Молярная масса эквивалента _____

_____

и её размерность _____

Закон эквивалентов _____

_____

_____

и его математическое выражение _____

РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Исследуемая реакция в молекулярном виде: _____

Уравнение электронного баланса: окисление _____

Восстановление _____

Фактор эквивалентности _____

Эквивалент металла _____

Теоретическое значение молярной массы эквивалента металла _____

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Измеряемая или расчетная величина	Обозначение	Значение, ед. изм.	Значение
Масса металла	m (Me)		
Температура	T		
Исходный уровень воды	V_1		
Конечный уровень воды	V_2		
Объём газовой смеси	$V=V_2-V_1$		
Объём водорода (н.у.)	$V_0(H_2)$		
Атмосферное давление	P		
Парциальное давление паров воды	h		
Молярная масса эквивалента водорода	$M_Э(H_2)$		
Эквивалентный объём водорода	$V_Э(H_2)$		
Масса водорода	$m(H_2)$		
Экспериментальное значение молярной массы эквивалента металла	$M_Э(M_e)$		
Валентность металла	n		
Экспериментальное значение молярной массы атомов металла (атомной массы)	$M(Me)_{экс}$		
Теоретическое значение молярной массы эквивалента металла	$M_Э(Me)_{теор}$		
Относительная ошибка	a		

Вывод: _____

_____

_____

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1
КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ---- 3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ---- 3
1.1. Классификация неорганических соединений ---- 3
1.2. Кислоты и основания (гидроксиды) ---- 5
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ---- 6
2.1. Получение кислот ---- 6
2.2. Получение оснований ---- 6
2.3. Получение солей ---- 7
Контрольные вопросы и упражнения ---- 7
Лабораторная работа № 2
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА ---- 8
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ---- 8
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ---- 12
Контрольные вопросы ---- 14
Лабораторная работа № 3
СТРОЕНИЕ АТОМА ---- 15
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ---- 15
Современные представления о строении атома ---- 15
Двойственная природа электронов ---- 15
Принцип неопределенности ---- 16
Квантово-механическое описание атома ---- 16
Принципы и последовательность заполнения атомных орбиталей в многоэлектронном атоме ---- 20
Контрольные вопросы ---- 22
План характеристики элемента ---- 23
ЛИТЕРАТУРА ---- 24
ПРИЛОЖЕНИЕ ---- 25

Федеральное агентство по образованию

Владивостокский государственный университет
экономики и сервиса

Т.К. МИХАЛЬЧЕНКО

ХИМИЯ

Химические процессы в растворах

Практикум
по общей и неорганической химии

Владивосток
Издательство ВГУЭС
2020

ББК 24
М 69

Рецензенты: Н.К. Шамина, канд. хим. наук, профессор (УГПИ);
Белоус Л.В., канд. хим. наук, доцент (ВГУЭС)

Михальченко, Т.К.

М 69 ХИМИЯ: химические процессы в растворах: практикум по общей и неорганической химии / Т.К. Михальченко. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2020. – 32 с.

Данный практикум является руководством к лабораторным работам, составлен на основе программы курса химии.

По своему содержанию работа охватывает лишь часть лабораторного практикума: определение концентрации растворов; ионные процессы; гидролиз солей; комплексные соединения; окислительно-восстановительные реакции. Даны краткие теоретические сведения, подробно описаны методика и техника выполнения опытов полумикрометодом, приведены таблицы, к каждой лабораторной работе даны контрольные вопросы и задачи для самоконтроля, список литературы.

Для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений.

ББК 24

Печатается по решению РИСО ВГУЭС

© Издательство Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, 2020
(1-е изд. 2003)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение концентрации растворов

Цель работы: познакомиться с определением концентрации растворов методом титрования.

Реактивы: соляная кислота 0,1н, гидроксид натрия, метилоранж.

Приборы: штатив Бунзена, бюретка на 50 мл, пипетка на 25 мл, конические колбы на 100 мл.

1.Теоретическая часть

Концентрация. Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объёму или массе этой системы называют концентрацией. Известно несколько способов выражения концентрации.

Молярная концентрация С – отношение количества вещества (в молях), содержащегося в системе (например, в растворе), к объёму V этой системы. Единицы измерения молярной концентрации моль/м^3 (дольная производная, СИ – моль/л). Например, С (H_2SO_4) = 1 моль/л, С (КОН) = 0,5 моль/л. Раствор, имеющий концентрацию 1 моль/л, называют молярным раствором и обозначают 1М раствор; соответственно раствор, имеющий концентрацию 0,5 моль/л, обозначают 0,5 М.

Молярная концентрация эквивалента Сэк (нормальная концентрация) – это отношение количества вещества эквивалента (моль) к объёму раствора (л). Единица измерения нормальной концентрации моль/л (дольная производная, СИ). Например, Сэк (КОН) = 1моль/л, Сэк ($^1/_2$ H_2SO_4) = 1 моль/л, Сэк ($^1/_3$ $AICI_3$) = 1моль/л.

Раствор, в одном литре которого содержится 1 моль эквивалента вещества, называют нормальным и обозначают 1н. Соответственно могут быть 1н, 0,1н, 0,01н и т.п. растворы.

Моляльость b — отношение количества растворённого вещества (в молях) к массе m растворителя. Единица измерения моляльности моль/кг. Например, b(HCI / H_2O) = 2 моль/кг.

Молярная доля — отношение количества вещества данного компонента (в молях), содержащегося в системе, к общему количеству вещества (в молях). Молярная доля может быть выражена в долях единицы, процентах %, промилле (тысячная часть %) и в миллионных долях (млн.$^{-1}$).

Массовая доля — отношение массы данного компонента, содержащегося в системе, к общей массе этой системы. Массовая доля может быть выражена в долях единицы, процентах %, промилле и миллионных долях. Массовая доля данного компонента, выраженная в процентах,

показывает, сколько граммов данного компонента содержится в 100 г раствора.

Объёмная доля – отношение объёма компонента, содержащегося в системе, к общему объёму системы. Объёмная доля может быть выражена в долях единицы, процентах, промилле и миллионных долях.

Массовая концентрация — отношение массы компонента, содержащегося в системе (растворе), к объёму этой системы (раствора). Единица измерения массовой концентрации – кг /м^3, кг/дм^3, кг/см^3, г/дм^3 и г/л.

Титр раствора Т — масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре или в одном миллилитре раствора. Единица измерения титра – кг/см^3, г/см^3, г/мл.

Из всех способов удобной является молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), так как в любой химической реакции все вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. *Массы участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов* (закон эквивалентов). Однако, зная или определив концентрацию раствора по одному из способов, легко можно пересчитать результат по любой системе.

Пример. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента (нормальную) титр и массовую долю (в %) H_2SO_4 в 2М растворе, плотность которого 1,12 г/см^3.

Решение. а) Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль, молярная масса эквивалента H_2SO_4 в кислотно–основной реакции равна 49 г/моль, следовательно, отношение $M(H_2SO_4)$ / Мэ (H_2SO_4) = 2. Так как 1М раствор H_2SO_4 содержит два моля эквивалента кислоты, а 2М раствор четыре, раствор будет четырёхнормальный (4 н).

б) Для определения титра 2 М раствора H_2SO_4 находим массу кислоты, приходящуюся на один миллилитр раствора. 2М раствор содержит 196 г H_2SO_4 в 1000мл. Следовательно, в 1 мл раствора содержится 196 /1000 = 0,196 г H_2SO_4 или Т = 0,196 г/мл.

в) Для определения массовой доли (в %) H_2SO_4 необходимо найти массу одного литра 2 М раствора H_2SO_4:

$$m = V \cdot p = 1000 \cdot 1{,}12 = 1120 \text{ г.}$$

Зная, что в литре 2 М раствора кислоты содержится 196 г H_2SO_4, определяем массу кислоты в 100 г раствора:

1120 г раствора содержат 196 г кислоты

100 » « « X « « X = 17,5 г.

Следовательно, массовая доля кислоты в растворе составляет 17,5%.

Таким образом, при приготовлении раствора, прежде всего, решается вопрос о системе выражения концентрации, затем выполняются

необходимые вычисления, взвешиваются или отмеряются необходимые количества вещества и растворяются в нужном объеме растворителя.

Для определения концентрации уже готового реактива существует несколько способов. Среди них простым в выполнении и достаточно точным являются объемные методы, основанные на реакциях между электролитами, которые протекают до конца. По типу реакций объемные методы могут быть разбиты на две группы, объединяющие: 1) определения, основанные на реакциях соединения ионов (метод нейтрализации, метод осаждения и комплексообразования), 2) определения, основанные на реакциях передачи электронов от одного атома или иона к другому (т.е. разнообразные реакции окисления- восстановления).

Сущность основного приема объемного метода – титрования, заключается в том, что к точно отмеренному объему определяемого раствора постепенно приливают из бюретки рабочий раствор с точно известной концентрацией до тех пор, пока не достигнут точки эквивалентности.

Точку эквивалентности регистрируют по различным признакам: по изменению окраски титруемого раствора, по выпадению осадка, а чаще всего по изменению окраски индикатора. В тех случаях, когда растворы в эквивалентной точке своей окраски не изменяют, в раствор вводят вспомогательные вещества – индикаторы, по изменению окраски которых судят о завершении реакции. После титрования измеряют по бюретке объем рабочего раствора затраченного на реакцию и делают расчеты.

В эквивалентной точке массы участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов (закон эквивалентов):

$$m_1 / m_2 = Мэ_1 / Мэ_2$$

Для реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов записывают следующим образом:

$$Сэк_{(1)} \cdot V_1 = Сэк_{(2)} \cdot V_2 \text{ или } H_1 \cdot V_1 = H_2 \cdot V_2$$

где $Сэк_{(1)}$ и $Сэк_{(2)}$ – молярные концентрации эквивалентов растворов или H_1 и H_2 – нормальные концентрации; V_1 и V_2 – объёмы реагирующих веществ благодаря чему можно произвести необходимые вычисления.

Пусть молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) рабочего раствора H_1; объем его, пошедший на титрование V_1; молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) определяемого раствора H_2 и объем его V_2.

$\frac{H_1}{1000}$ – молярная масса эквивалента вещества в 1мл рабочего раствора;

$\frac{H_2}{1000}$ – молярная масса эквивалента вещества в 1мл определяемого раствора;

$\frac{H_1}{1000} \cdot V_1$ – молярная масса эквивалента вещества рабочего раствора, вступившего в реакцию;

$\frac{H_2}{1000} \cdot V_2$ – молярная масса эквивалента вещества определяемого реагента в эквивалентной точке.

В эквивалентной точке $\frac{H_1 \cdot V_1}{1000} = \frac{H_2 \cdot V_2}{1000}$, отсюда $H_1 \cdot V_1 = H_2 \cdot V_2$.

Из полученного равенства легко подсчитать концентрацию исследуемого вещества и выразить ее либо через нормальность, либо через титр, либо в других единицах:

$$H_2 = \frac{H_1 \cdot V_1}{V_2}; \; T = \frac{H_2 \cdot Э}{1000}.$$

где $Э$ – молярная масса эквивалента исследуемого вещества.

2. Экспериментальная часть

2.1. Определение концентрации раствора щелочи

Определение концентрации раствора щелочи основано на реакции нейтрализации ($OH^- + OH^+ = H_2O$) и выполняется следующим образом.

Чисто вымытую бюретку установить вертикально в зажиме штатива и ополоснуть небольшим количеством того раствора кислоты, который будет затем наливаться в бюретку.

В бюретку наливают раствор кислоты известной концентрации (нормальности) и устанавливают уровень раствора на нулевом делении, считая по нижнему мениску. При этом обращают внимание на то, чтобы кончик бюретки был заполнен раствором и не содержал пузырьков воздуха.

Чистой пипеткой засасывают немного исследуемого раствора гидроксида натрия и, ополоснув им внутреннюю поверхность пипетки, выливают раствор в раковину. После этого пипеткой отмеривают точный объем раствора щелочи и выливают его в коническую колбу, прибавив к раствору 1–2 капли индикатора метилрота или метилоранжа.

Колбу с отмеренным объемом гидроксида натрия помещают под бюретку и постепенно из бюретки прибавляют раствор кислоты при непрерывном помешивании раствора. Раствор кислоты прибавляют до тех пор, пока от одной последней капли окраска раствора изменится. После этого отмечают уровень раствора кислоты в бюретке.

Затем в бюретку снова доливают раствор кислоты до нулевого уровня. Колбу ополаскивают водой и снова отмеривают в нее пипеткой раствор щелочи и прибавляют индикатор. Титрование повторяют 3–4 раза. Результаты записывают в таблицу. Данные с отклонением более 0,2 мл в расчет не принимаются.

Таблица 2.1

Данные опыта

№ опыта	Объем исследуемого раствора NaOH в мл.	Объем раствора кислоты с известной концентрацией в мл.

По результатам титрования вычисляют нормальность и титр щелочи.

2.2. Жесткость воды

Растворимые в воде соли кальция и магния обуславливают ее жесткость. Различают жесткость временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную). Временная (карбонатная) жесткость зависит от растворенных гидрокарбонатов кальция и магния $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. Она устраняется простым кипячением воды, при этом растворимые в ней гидрокарбонаты кальция и магния переходят в карбонаты нерастворимые:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2$$

Временная жесткость воды может быть устранена действием реагентов $Ca(OH)_2$ или Na_2CO_3.

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Постоянная (некарбонатная) жесткость обусловлена присутствием таких растворимых солей кальция и магния, как сульфаты, хлориды, нитраты и др. Они при нагревании воды не разрушаются. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости дает общую жесткость.

Жесткость воды определяется молярной концентрацией эквивалента ионов кальция и магния в миллимолях на литр (ммоль/л) воды.

В основе определения временной жесткости лежат реакции:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O;$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

2.2.1. Определение временной жесткости воды

Отберите пипеткой в две конические колбы по 100 мл исследуемой воды. Влейте в каждую по 2–3 капли метилоранжа (в щелочной среде или нейтральной он имеет желтую окраску, в кислой – оранжевую). Од-

на из колб контрольная. Из бюретки по каплям добавляйте в одну колбу 0.01н раствора соляной кислоты до тех пор, пока окраска раствора от прибавления последней капли кислоты станет оранжевой. Наблюдаемый цвет сравните с окраской раствора в контрольной колбе. Титрование повторите. Возьмите средний расход кислоты и рассчитайте временную жесткость по формуле:

$$Ж - воды = \frac{H \cdot V_{HCL} \cdot 1000}{100} = H \cdot V_{HCL} \cdot 10$$

где H – нормальность раствора соляной кислоты;
100 мл – объём исследуемой жидкости;
V –объём 0,01н раствора HCI, израсходованный на титрование;
Ж – жесткость воды.

3. Контрольные вопросы

1. Дайте определение концентрации раствора?
2. Какие вам известны способы выражения концентраций? Дайте определение каждому способу выражения концентрации.
3. Какой объём 0,1н раствора можно приготовить из двух литров 2н раствора KOH?
4. Сколько граммов K_2SO_4 нужно растворить, чтобы получить 200 мл 2н раствора?
5. Для чего при титровании раствора применяют индикаторы?
6. Для нейтрализации 20 мл HNO_3 израсходовано 23,6 мл 0,12н щелочи. Вычислите нормальность кислоты и ее титр.
7. Сколько граммов тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ необходимо взять для приготовления 300 г раствора, в котором массовая доля тиосульфата натрия 5%?
8. Сколько граммов гидроксида натрия нужно взять, чтобы приготовить 5 л 0,1 М раствора?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Ионные процессы

Цель работы: провести ряд ионных реакций, изучить условия их необратимости, условия образования и растворения осадков, сравнить химическую активность электролитов.

Реактивы: нитрат свинца, иодид калия, сульфат калия, хлорид бария, хромат калия, карбонат натрия, соляная кислота, гидроксид аммония, хлорид аммония, сульфат бария (насыщенный раствор), серная кислота (концентрированный раствор), хлорид или сульфат меди, гидроксид натрия, фенолфталеин, цинк металлический.

Оборудование: пробирки, спиртовки.

1.Теоретическая часть

1.1. Ионные процессы

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединение, называются обменными реакциями. Например: имеются два электролита КА и K_1A_1 (К и K_1 – катионы, А и A_1 – анионы), между которыми в растворе устанавливается равновесие:

$$KA + K_1A_1 \rightleftarrows KA_1 + K_1A$$

Известно, что равновесие в ионно-обменных реакциях в растворах смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений. Направление реакций ионного обмена между двумя электролитами в растворе определяется возможностью образования между их ионами малорастворимого, малодиссоциированого, а также газообразного соединения.

При выводе ионно-молекулярных уравнений необходимо придерживаться следующей формы записи:

а) сильные электролиты следует писать в виде отдельных составляющих их ионов, либо именно в таком состоянии они находятся в растворе;

б) слабые электролиты, газы, а также малорастворимые соединения следует условно писать в виде молекул, независимо от того, являются они исходными веществами или продуктами.

Примеры:

Реакция, идущая с образованием осадка:

$AgNO_3 + NaCI = AgCI\downarrow + NaNO_3$ – молекулярное уравнение

$Ag^+ + CI^- = AgCI\downarrow$ – ионное уравнение

Образование комплексного иона:

$HgJ_2 + 2KJ = K_2[HJ_4]$

$HgJ_2 + 2K^+ + 2J^- = 2K^+ + [HgJ_4]^{2-}$

$HgJ_2 + 2J^- = [HgJ_4]^{2-}$

Образование слабых электролитов:

а) образование воды

$NaOH + HCI = H_2O + HCI$

$OH^- + H^+ = H_2O;$

б) Образование слабого основания:

$NH_4CI + NaOH = NaCI + NH_4OH$

$NH_4^+ + OH^- = NH_4OH;$

в) Образование слабой кислоты:

$2CH_3COONa + H_2SO_2 = 2CH_3COOH + Na_2SO_4$

$2CH_3COO^- + 2H^+ = 2CH_3COOH$

г) Образование газов:

$Na_2S + 2HCI = 2NaCI + H_2S\uparrow$

$S^{2-} + 2H^+ = H_2S\uparrow$

1.2. Произведение растворимости

Абсолютно нерастворимых веществ нет. В насыщенном растворе малорастворимого электролита, например $BaSO_4$, находящегося в соприкосновении с твердой фазой, непрерывно протекают два противоположных процесса. В состоянии равновесия, когда оба процесса протекают с одинаковой скоростью, образовавшаяся гетерогенная система определяется выражением:

$$\underset{\text{Осадок}}{BaSO_4} \underset{\text{кристаллизация}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{раствор}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}}$$

Переход ионов в раствор и обратный процесс внедрения ионов в кристаллическую структуру твердого вещества происходят лишь на его поверхности. В таком случае, на основании закóна действия масс, состояние равновесия зависит только от произведения концентрации ионов, которое для данного малорастворимого электролита является величиной постоянной.

Произведение концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита представляет собой величину постоянную при данной температуре называется произведением растворимости (ПР).

Для сульфата бария эта величина определяется выражением:

$$K = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = ПР_{BaSO4}$$

и составляет $1{,}1 \cdot 10^{-10}$ при 25^0С. Чем больше величина ПР, тем больше растворимость. Из понятия ПР вытекает условие образования осадков: труднорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше величины ПР. Это будет достигнуто прибавлением избытка электролита, содержащего одноимённые ионы. Растворение осадка будет происходить тогда, когда произведение концентрации его ионов в растворе станет меньше величины ПР. Этого можно добиться, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реакции двойного обмена между электролитами в растворе

Проведите следующие реакции. Для этого в микропробирках смешайте по нескольку капель нижеперечисленных реактивов:

Нитрат свинца + иодид калия

Нитрат свинца + сульфат калия

Нитрат свинца + хромат калия

Хлорид бария + сульфат калия

Хлорид бария + карбонат натрия

Хлорид бария + хромат калия

Отметьте цвета образующихся осадков. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. При составлении уравнений реакций учитывайте растворимость образующихся веществ.

2.2. Сравнение химической активности электролитов

Налейте в одну пробирку 1-2 мл разбавленной соляной кислоты 2н, в другую уксусной кислоты такой же концентрации. В обе пробирки поместите кусочки цинка и наблюдайте за интенсивностью реакций.

Напишите уравнения реакций и объясните различную скорость их, исходя из константы диссоциации взятых кислот (Табл. 5.2.)

2.3. Влияние одноименного иона на степень диссоциации электролитов

В две пробирки внесите по 10 капель раствора аммиака, для которого характерно состояние равновесия: $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

В обе пробирки добавьте по капле раствора фенолфталеина и отметьте окраску раствора. В одну из пробирок добавьте 3–4 капли раствора хлорида аммония и взболтайте ее содержимое. Изменяется ли интенсивность ее окраски (сравните с окраской раствора во второй пробирке)? Используя закон действия масс, объясните влияние одноимённого иона на диссоциацию электролита.

2.4. Смещение ионного равновесия при введении одноименного и разноименного ионов

2.4.1. Осаждение электролитов при увеличении концентрации одного из ионов

В пробирку налейте 0,5 – 1 мл насыщенного раствора сульфата бария и прибавьте к нему концентрированный раствор серной кислоты. Обратите внимание на выпадение осадка. Объясните выпадение осадка, исходя из понятия о произведении растворимости.

2.4.2. Растворение осадка электролита при уменьшении концентрации одного из ионов

В пробирку налейте 1мл хлорида (сульфата) меди и прибавьте к нему раствор гидроксида натрия. Образовавшийся осадок растворите в соляной кислоте. Напишите уравнения реакций, объясните происходящий процесс.

3. Контрольные вопросы

1. Какие реакции относятся к ионообменным?
2. Сформулируйте правило, определяющее направление реакций ионного обмена.
3. Дайте определение произведению растворимости?
4. Как изменяется растворимость осадка при добавлении одноимённого иона?
5. К растворам каждого из веществ: H_2S, $CuCl_2$, $Al(OH)_3$, HCl прибавили избыток гидроксида натрия. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Гидролиз солей

Цель работы: изучить гидролиз ряда солей и влияние различных факторов на его протекание.

Реактивы: хлорид натрия, сульфат натрия, карбонат натрия, сульфат натрия, гидросульфит натрия, гидрокарбонат натрия, хлорид аммония, сульфат аммония, хлорид висмута, хлорид сурьмы, соляная кислота, фенолфталеин, лакмус, универсальный индикатор, сульфат хрома(III), хлорид цинка (концентрированный раствор), цинк, алюминий.

Оборудование: спиртовка, пробирки, конические колбы.

1.Теоретическая часть

Гидролизом называется любая химическая реакция обменного характера между веществом и водой. Он возможен благодаря диссоциации молекул воды: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$, в результате которой образовавшиеся ионы H^+ и OH^- взаимодействуют с веществом, смещая равновесие диссоциации воды вправо. Механизм этого взаимодействия заключается в том, что при растворении соли в воде соль диссоциирует на ионы, которые, реагируя с ионами воды, H^+ и OH^-, образуют соединения основного или кислого характера. Связывание ионов H^+ и OH^- в труднорастворимое или слабодиссоциированное соединение приводит к накоплению значительных количеств одного из указанных ионов, а среда из нейтральной переходит в щелочную или кислую.

С точки зрения современных представлений о растворах, гидролиз рассматривают как результат поляризационного взаимодействия ионов соединения с их гидратной оболочкой. Характер и степень распада молекул гидратной оболочки зависит от природы катиона и аниона соли: чем сильнее поляризующее действие иона, тем в большей степени протекает гидролиз.

1.1. Случаи гидролиза

В зависимости от характера соли (поляризующей способности ионов) возможны следующие случаи гидролиза:

1.1.1. Гидролиз по катиону или гидролиз солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями

$$CuCl_2 + H_2O \rightleftarrows CuOHCl + HCl$$

$$Cu^{2+} + HOH \rightleftarrows CuOH^+ + H^+$$

в результате образования малодиссоциированного иона нарушается ионное равновесие воды, в растворе накапливаются ионы H^+, среда становится кислой.

1.1.2. Гидролиз по аниону или гидролиз солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами

Например: $KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN$

В ионном виде $CN^- + HOH \rightleftarrows HCN + OH^-$

т.е. ионы CN^- связываются с ионами H^+ воды, образуя слабодиссоциированные молекулы HCN, что ведет к накоплению в растворе OH^- и среда становится щелочной.

1.1.3. Гидролиз по катиону и по аниону или гидролиз солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями

В этом случае равновесие гидролиза смещено вправо сильнее, чем в первом и во втором случаях, так как гидролиз сопровождается образованием слабодиссоциированных кислот и оснований. Характер среды будет зависеть от силы образующихся кислот и оснований, и может быть определен с помощью констант диссоциации полученных продуктов гидролиза. Например, в случае гидролиза NH_4CN:

$$NH_4CN + H_2O = NH_4OH + HCN$$

В ионном виде: $NH_4^+ + CN^- + HOH = NH_4OH + HCN$

Кд гидроксида аммония = $1.76 \cdot 10^{-5}$. Кд синильной кислоты = $6.2 \cdot 10^{-10}$. При сопоставлении, приведенных значений констант диссоциаций продуктов гидролиза видно, что $K_д\ NH_4OH > K_д\ HCN$, из чего можно заключить, что среда имеет слабощелочную реакцию.

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями оба иона соли слабополяризуемые, гидролизу не подвергаются. Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза – это отношение гидролизованных молекул к общему числу молекул соли, находящейся в растворе. Она зависит от природы соли и температуры. С увеличением температуры и разбавления степень гидролиза увеличивается.

1.2.Ионное произведение воды

Вода диссоциирует по уравнению: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов – $K_{воды}$ или K_W называется ионным произведением воды

$$K_W = [H^+] \cdot [OH^-].$$

Так как в воде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г-ион/л., то

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_W = 10^{-14}$$

В чистой воде $[H^+] = 10^{-7}$. В этом случае среда называется нейтральной, при $[H^+] < 10^{-7}$ – щелочной, а при $[H^+] > 10^{-7}$ – кислой. Вместо концентрации ионов водорода часто пользуются водородным показателем (pH) ($pH = -Ig\ [H^+]$).

В нейтральной среде pH = 7, в щелочной > 7, а в кислой < 7. Для приблизительного определения pH пользуются индикаторами, т.е. веществами, изменяющими свою окраску в зависимости от щелочной или кислой среды. Часто с этой целью используют: лакмус, фенолфталеин, метилоранж, универсальный индикатор, составленный из специально подобранных веществ.

2. Экспериментальная часть

2.1.Определение pH растворов некоторых веществ

Налейте в отдельные пробирки растворы:
Хлорид натрия 0,5н
Сульфат натрия 0,5н
Нитрат калия 0,5н

Испытайте реакции растворов с помощью кусочка лакмусовой бумаги или универсального индикатора. Содержат ли указанные растворы солей избыток H^+ или OH^-? Каков характер солей, с точки зрения поляризующей способности ионов, и каково поведение в растворе подобных солей? Какие равновесия устанавливаются в растворах солей такого типа? Подвергаются ли такие соли гидролизу?

2.2. Гидролиз ацетата натрия

Налейте в пробирку 3–4 капли раствора ацетата натрия 0,1н и определите с помощью универсальной индикаторной бумаги pH раствора. В какой цвет окрашивается раствор ацетата натрия после добавления 1–2 капель фенолфталеина? Исходя из концентраций раствора, вычислите его pH и сравните с опытными данными. Заполните следующую таблицу:

Таблица 2.2

Данные опыта

Формула соли	$[OH^-] = \sqrt{K_{гидр}} \cdot C$	pH	
	вычисленный	вычисленный	по данным опыта

$$К_{гидр} = \frac{K_w}{K_{кислоты}} = 5.7 \cdot 10^{-10},$$

где С – концентрация раствора соли.

К – ионное произведение воды = $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

$К_{кислоты}$ – константа диссоциации кислоты CH_3COOH (см. таблицу 2.5).

$К_{гидр.}$ – константа гидролиза соли.

Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза ацетата натрия, укажите, какой это случай гидролиза.

2.3. Гидролиз карбоната и сульфита натрия

Налейте в одну пробирку 5–6 капель 0.1 н раствора Na_2CO_3 в другую – такой же объем Na_2SO_3. Прибавьте в каждую пробирку по 1–2 капли фенолфталеина или универсального индикатора. Сравните поведение обеих солей в растворе и, не производя вычислений, определите в каком из двух растворов относительно больше: 1) степень гидролиза – α; 2) концентрация гидроксильных ионов; 3) значение pH. Какой анион CO_3^{2-} или SO_3^{2-}. проявляет более сильные поляризующие свойства? Вычислите константы гидролиза солей. Заполните таблицу:

Таблица 2.3

Данные опыта

Соль	$[OH^-]$	$pH_{эксп.}$	$К_{гидр.} = \frac{K_w}{K_2}$

где Kw – ионное произведение воды, равное 10^{-14},

K_2 – константа диссоциации соответствующих кислот второй ступени (см. табл. 2.5.)

2.4. Гидролиз гидрокарбоната $NaHCO_3$ и гидросульфита $NaHSO_3$

К 0,1 н раствору первой соли добавить 1-2 капли фенолфталеина, а к 0,1 н раствору второй соли 1-2 капли лакмуса, предварительно убедившись в том, что в растворе $NaHSO_3$ фенолфталеин бесцветен. Напишите молекулярно-ионное уравнение гидролиза обеих солей и объясните различие в свойствах их растворов. Какая функция основания или кислоты преобладает у иона HCO_3^- и иона HSO_3^-? Результаты опыта сопоставьте с вычисленными данными, сравнив величины Кгидр и K_2 кислот. Заполните таблицу 2.4.

Таблица 2.4

Данные опыта

Соль	Опытные данные	Расчетные данные	K_2	Вывод
	Реакция раствора	$Кгидр = \frac{K_w}{K_1}$		

где $Kw = 10^{-14}$;

K_1 – константа диссоциации первой ступени;

K_2 – константа диссоциации кислот второй ступени. (см. табл. 2.5.)

2.5. Гидролиз хлорида и сульфата аммония

Определите с помощью универсального индикатора реакцию водного раствора NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$. Напишите молекулярно-ионные уравнения гидролиза этих солей.

Не определяя pH раствора, напишите молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: хлорида цинка, сульфита цинка, нитрата алюминия. Укажите среду и назовите случай гидролиза.

2.6. Влияние разбавления на гидролиз и обратимость гидролиза

К 3–4 каплям раствора хлорида сурьмы или висмута прибавьте такой же объем воды. Что наблюдается при этом? Подкислите раствор несколькими каплями концентрационной соляной кислоты, после чего вновь разбавьте раствор. Что наблюдается? Объясните наблюдаемое явление. Напишите молекулярно-ионное уравнение гидролиза хлорида сурьмы или висмута, учитывая, что при этом образуется малорастворимый хлорид стибила $SbOCl_3$ или хлорид висмутила $BiOCl_3$.

2.7. Влияние температуры на гидролиз солей

Налейте в пробирку 1–3 мл раствора ацетата натрия и 2–3 капли фенолфталеина. Отметьте цвет раствора. Затем раствор нагрейте и обратите внимание на изменение его цвет. Дайте объяснение. Напишите молекулярно-ионное уравнение гидролиза.

2.8. Взаимодействие растворов солей, взаимно усиливающих гидролиз

Налейте в коническую пробирку 5–6 капель раствора хлорида или сульфата хрома (III) и прибавьте по каплям раствор карбоната натрия до образования осадка малорастворимого соединения. Какой реакцией можно доказать, что образовавшийся осадок представляет собой гидроксид хрома (III), а не продукт обменного взаимодействия солей? Почему

при взаимодействии растворов этих солей гидролиз протекает практически необратимо? Каков механизм взаимного усиления гидролиза?

Растворение металлов в продуктах гидролиза солей

Налейте в пробирку 1–2 мл концентрированного раствора хлорида цинка. Опустите в раствор кусочек цинка и нагрейте. Обратите внимание на растворение цинка. Напишите уравнение реакции и объясните наблюдаемое явление. Аналогичный опыт проведите с раствором карбоната натрия и кусочком алюминия.

Таблица 2.5

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Название кислоты	Формула	Константа диссоциации
Азотистая	HNO_2	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$
Синильная	HCN	$K = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$
Угольная	H_2CO_3	$K_1 = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная	H_3PO_4	$K_1 = 7{,}7 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$
Аммиак	$NH_3 + H_2O$	$K = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$

3. Контрольные вопросы

1. Что такое гидролиз солей?
2. Что называется степенью гидролиза? Какова взаимосвязь между степенью гидролиза α и концентрацией С раствора?
3. Что такое ионное произведение воды? Каким образом оно было вычислено?
4. Дать определение pH и указать на его связь с ионным произведением воды.
5. Как ионное произведение воды связано с константой электролитической диссоциации?
6. Как влияет концентрация водородных ионов на диссоциацию амфотерных электролитов?
7. Привести пример трех типичных случаев гидролиза солей.
8. Вычислить концентрацию $[OH^-]$ при pH = 4,7.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Комплексные соединения

Цель работы: изучить условия и методы образования комплексных соединений, их устойчивость, различия между двойными и комплексными солями.

Реактивы: нитрат висмута, иодид калия, нитрат ртути (II), гидроксид натрия, нитрат серебра, сульфат или хлорид никеля, концентрированный раствор аммиака, сульфат меди, гексацианоферрат(II) калия, хлорид натрия, азотная кислота, дисульфатоферрат(III) калия – $K \cdot Fe(SO_4)_2$, роданид аммония, хлорид или нитрат бария, гексацианоферрат(III) калия, тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$).

Оборудование: пробирки, спиртовки.

1. Теоретическая часть

Отличительной особенностью комплексных соединений является в них наличие структурной группировки, называемой координационной сферой. Она состоит из центрального атома – комплексообразователя и связанных непосредственно с ним, лигандов (аддендов). В качестве комплексообразователя чаще всего встречаются ионы d – элементов. Например, большое число комплексов известно для Cr^{3+}, Ca^{3+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+} и платиновых металлов. Лигандами в комплексных соединениях часто бывают анионы: CN^-, NO_2^-, Cl^-, Br^-, J^-, CNS^-, OH^-, $(S_2O_3)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$ и т.д., полярные молекулы: H_2O, NH_3, NO, N_2H_4 и другие. Число, показывающее, сколько лигандов, координируется вокруг комплексообразователя, называется координационным числом. Наиболее характерным для комплексов являются координационные числа 2, 4, 6, реже – 8, как правило, это число равно удвоенной степени окисления центрального атома – комплексообразователя. В формулах координационная сфера выделяется квадратными скобками, её заряд равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Ионы, присоединяющиеся снаружи внутренней сферы, составляют внешнюю сферу комплексного соединения.

Примером комплексного соединения может служить:

$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ — хлорид тетраамминплатины(II);

где $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ — координационная (внутренняя) сфера;

$2Cl^-$ – внешняя сфера;

Pt^{2+} – комплексообразователь;

NH_3 _ лиганды;

Координационное число – 4.

Заряд комплексного иона равен: $Pt^{2+} + 4NH_3^0 \rightarrow [Pt(NH_3)_4]^{2+}$

Образование комплексных соединений объясняется тем, что центральный ион (или атом) сильнее взаимодействует с лигандами, чем с другими, имеющимися в комплексе частицами, а поэтому удерживает лиганды около себя, образуя координационную сферу. Это взаимодействие обуславливается в основном тремя факторами: электростатическим притяжебнием, ионизацией и возникновением донорно-акцепторных связей за счет неподеленных электронных пар лигандов и свободных орбиталей комплексообразователя.

Названия комплексных соединений начинают с аниона, аналогично названиям солей: $CrCl_3$ _ хлорид хрома, $CuSO_4$ – сульфат меди и т.п., при этом указываются число и название лигандов и степень окисления центрального атома. Молекулы H_2O и NH_3 обозначаются соответственно «АКВО» и «АММИН».

Например:

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ — хлорид гексаамминхрома(III);

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамминмеди(II);

Если комплексный ион является анионом, то и название соединения начинается с него, но с добавлением суффикса – «ат» к названию комплексообразователя:

$K_4[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (II) калия;

$Na_2[Be(OH)_4]$ — тетрагидроксобериллат(II) натрия.

В растворах комплексные соединения диссоциируют на комплексный ион и противоположно заряжённые ионы внешней сферы (первичная диссоциация). Так, например:

$$K_2[Zn(CN)_4] = 2K^+ + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

В водных растворах эта диссоциация протекает практически полностью. Однако, кроме такой диссоциации, всегда происходит, хотя и в меньшей степени, распад комплексного иона (вторичная диссоциация), например:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} = Zn^{2+} + 4CN^-$$

Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами. При этом степень диссоциации зависит от прочности внутренней сферы комплексного соединения.

Для характеристики прочности комплекса введено понятие константы нестойкости (К нест.), которая представляет собой константу

равновесия диссоциации комплексного иона. Так, для указанного процесса:

$$K_{нест.} = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[Zn(CN)_4]^{2-}}$$

Чем меньше величина константы нестойкости, тем прочнее данный комплексный ион.

К комплексным соединениям относятся также и двойные соли, которые представляют собой соединения с малоустойчивой внутренней сферой. Обозначают их иначе, чем комплексные соединения, а именно, как соединения молекул, например:

$$K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2K^+ + 2Fe^{3+} + 4SO_4^{2-}$$

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2K^+ + 2Al^{3+} + 4SO_4^{2-}$$

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение комплексных соединений с комплексным анионом

2.1.1. Получение комплексного соединения висмута – тетраиодовисмутата(III) калия.

В пробирку к 3–4 каплям 0,5н растворам нитрата висмута прибавьте по каплям 0,5н раствор иодида калия до выпадения темно-бурого осадка иодида висмута (BiJ_3). Растворите этот осадок в избытке раствора иодида калия. Зная, что состав полученного соединения выражается эмпирической формулой $KJ \cdot BiJ_3$, напишите его координационную формулу. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия иодида висмута, взаимодействия иодида висмута с избытком иодида калия. Напишите уравнения электролитической диссоциации полученного соединения.

2.1.2. Получение комплексного соединения ртути – тетраиодомеркурата(II) калия

В две пробирки внесите 2–3 капли раствора нитрата ртути (II). Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, в другую добавьте 0.5н раствора иодида калия до полного растворения, образующегося в начале красного осадка иодида ртути (II). Испытайте оба раствора на присутствие ионов Hg^{2+}, добавив в каждую пробирку по 2-3 капли 2н раствора едкого натрия.

Из какого раствора выпадает желтый осадок оксида ртути (II). Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций его образования.

Почему во второй пробирке при действие NaOH осадок HgO не выпадает? Напишите молекулярные и ионные уравнения проведенных реакций бразования иодида ртути (II), взаимодействия HgJ_2 с избытком иодида калия, учитывая, что координационное число иона Hg^{2+} равно четырем. Напишите уравнения электролитической диссоциации нитрата ртути (II) и полученной комплексной соли – тетраиодомеркурата (II) калия.

2.1.3. Получение комплексного соединения серебра – дитиосульфатоаргентата(I) натрия

В пробирку к 2-3 каплям 0,1н раствора нитрата серебра добавьте избыток 1н раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ до полного растворения выпавшего вначале осадка тиосульфата серебра. Тиосульфат натрия нужно добавлять быстро, т.к. тиосульфат серебра неустойчив. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций образования тиосульфата серебра, взаимодействия тиосульфата серебра с избытком тиосульфата натрия (координационное число серебра равно двум).

2.4. Получение комплексных соединений с комплексным катионом. Получение комплексного основания никеля

Получите осадок гидроксида никеля(II), внеся в пробирку 3-4 капли 0,5н раствора сульфата или хлорида никеля и такой же объем 2н раствора едкого натрия. Напишите ионное уравнение реакции образования гидроксида никеля (II). К осадку добавьте 5-6 капель 25% раствора аммиака. Что происходит? Сравните окраску ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора.

Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксида никеля (II) с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля равно шести).

2.5. Получение комплексного соединения меди – сульфата тетрааминмеди (II)

В пробирку к 5–6 каплям 0,5н раствора сульфата меди добавьте 25% раствор аммиака до полного растворения выпадающего в начале осадка основной соли. Отметьте цвет полученного раствора, обусловленный комплексным ионом меди. К этому объему добавьте равный объем этилового спирта. Пронаблюдайте образование осадка сульфата тетрааминмеди (II), который плохо растворим в смеси спирта с водой.

Считая, что координационное число меди равно четырем, написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации комплексной соли.

2.6. Получение соединения, содержащего в молекуле комплексные катион и анион

В пробирку внесите 2 капли 0,5н раствора $K_4[Fe(CN)_6]$- гексацианоферрата(II) калия и 4 капли 0,5н раствора сульфата никеля. К полученому осадку гексацианоферрата(II) никеля добавьте 25% раствор аммиака до полного растворения осадка. Одновременно наблюдайте образование бледно-лиловых кристаллов комплексной соли $[Ni(NH_3)_6]_2[Fe(CN)_6]$.

Напишите уравнения реакций:

а) образования гексацианоферрата(II) никеля;

б) взаимодействия гексацианоферрата(II) никеля с аммиаком.

2.7. Взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с сульфатом меди (реакция обмена)

В пробирку к 4–5 каплям 0,5н раствора сульфата меди добавьте такой же объём раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметьте цвет образовавшегося гексацианоферрата(II) меди. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций.

2.8. Разрушение комплексов

В пробирку внесите 4–5 капель 0,1н раствора нитрата серебра и столько же раствора хлорида натрия. Полученный осадок хлорида серебра растворите в 25% растворе аммиака. К полученному раствору комплексной соли серебра добавьте 2н раствор HNO_3 до образования белого осадка хлорида серебра.

Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида серебра с аммиаком (координационное число серебра равно двум).

Составьте уравнения электролитической диссоциации комплексной соли серебра и ее комплексного иона.

Напишите уравнение реакции разрушения комплекса серебра под действием азотной кислоты.

2.9. Различие между двойными и комплексными солями

2.9.1. В три пробирки поместите по 5–6 капель раствора соли $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ или $K \cdot Fe(SO_4)_2$ - дисульфатоферрата(III) калия. В одной пробирке попробуйте обнаружить ионы трехвалентного железа действием 0,5н раствора роданида аммония (присутствие ионов Fe^{3+} должно показать кроваво-красное окрашивание). Во второй пробирке попробуйте обнаружить ионы K^+ действием раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$, образование желтого осадка укажет на присутствие ионов калия. В третью пробирку добавьте хлорида или нитрата бария, попытайтесь открыть ионы SO_4^{2-}, белый осадок свидетельствует об их наличии.

Все ли указанные ионы удается обнаружить? Сделайте вывод о диссоциации изучаемого вещества. Напишите уравнение его электролитической диссоциации.

2.9.2. Аналогичное исследование проведите с раствором соли гексацианоферрата(III) калия.

В две пробирки внесите по 2–3 капли раствора испытуемой соли. В одной пробирке попробуйте обнаружить ионы калия действием раствора $Na_3[Co(NO_2)_6]$, а в другой – ионы Fe^{3+} действием раствора роданида аммония. Что при этом наблюдаете? На основании опытов сделайте вывод об электролитической диссоциации данной соли. Напишите уравнения соответствующих реакций. Сопоставьте результаты опытов, укажите, какая из солей является комплексной, а какая двойной.

3. Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Что называется координационным числом центрального иона и от чего зависит его значение?
3. Какие ионы или молекулы являются лигандами? Приведите примеры.
4. Какие соединения называются внутрикомплексными?
5. Как происходит электролитическая диссоциация комплексного соединения? Покажите на конкретном примере.
6. Что такое координационная связь?
7. Что называется константой нестойкости комплекса? Приведите пример.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы: проведение качественных опытов, раскрывающих окислительные и восстановительные свойства отдельных веществ. Освоить методы составления уравнений окислительно– восстановительных процессов.

Реактивы: Кристаллические вещества: нитрат калия, дихромат аммония, нитрат меди, иод. Растворы: бромид калия, хлорная вода, иодид калия, сероводородная вода, сульфит натрия, бромная или иодная вода, дихромат калия, хлорид сурьмы, перманганат калия, серная кислота, гидроксид натрия, перекись водорода.

Оборудование: пробирки, спиртовка, штатив Бунзена, лучина.

1.Теоретическая часть

Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов или ионов к другим.

Образование сульфида железа из простых веществ – железа и серы – простейший пример окислительно-восстановительной реакции, в процессе которой атом железа, теряя два электрона, окисляется, превращаясь в положительный двухвалентный ион – ***процесс окисления***: $Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}$

а атом серы, принимая два электрона, восстанавливается и становится отрицательным двухвалентным ионом – ***процесс восстановления:*** $S + 2\bar{e} = S^{2-}$

Окисление железа произошло за счет серы, к которой переходят его электроны, Восстановление серы произошло за счёт электронов железа. Окислившееся железо выполняло в этой реакции функцию восстановителя, а восстановившаяся сера – функцию окислителя. Таким образом, ***окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.***

$$Fe^0 + S = Fe^{2+} + S^{2-}$$

Вычисление коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции начинают с установления такого соотношения между числом молекул окислителя и восстановителя, при котором количество электронов, приобретаемых окислителем, равно количеству электронов, теряемых

восстановителем. Для этого предварительно составляют схемы перехода электронов от восстановителя к окислителю.

В настоящее время используют две формы подобного рода схем. В одной из них число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю, устанавливается, исходя из изменения состояния окисления атомов или ионов, входящих в их состав. Эта форма может быть использована для окислительно-восстановительных процессов, протекающих как в растворах, так и при высоких температурах (процессы горения, обжига, сплавления и т.д.). Определение состояния окисления отдельных атомов в молекулах окислителей и восстановителей основано на предположении, что все связи в них имеют ионный характер. Такое предположение является условным и весьма далеким от действительной картины химических связей.

Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, предпочтительней пользоваться другими формами схем, в которых функцию окислителя и восстановителя выполняют реальные ионы и молекулы, а не атомы в некотором условном состоянии окисления.

Например:

$$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$$

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

Такие переходы сопряжены в общем случае с участием в них молекул воды или содержащихся в растворе ионов H^+ и OH^-. Отсюда следует, что во взаимодействие с ионами или молекулами окислителя и восстановителя могут вступать или, наоборот, быть продуктами реакции

а) в кислой среде – молекулы воды и ионы H^+

б) в щелочной среде – молекулы воды и ионы OH^-

в) в нейтральной среде – молекулы воды, ионы H^+ и OH^-.

При выводе молекулярно-ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций следует придерживаться той же формы записи, которая принята для уравнений реакций обменного характера, а именно: малорастворимые, малодиссоциированные и летучие соединения следует писать в виде молекул.

Примеры:

$$2KMnO_4 + KNO_2 + 2KOH \rightarrow 2\,K_2MnO_4 + KNO_3 + H_2O$$

(среда щелочная)

2	$MnO_4^- + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$
1	$NO_2^- - 2\bar{e} + 2OH^- \rightarrow NO_3^- + H_2O$

$$2MnO_4^- + NO_2^- + 2OH^- \rightarrow 2\,MnO_4^{2-} + NO_3^- + H_2O$$

$$2KMnO_4 + 5\,H_2S + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 5\,S^0 + K_2\,SO_4 + 8\,H_2O$$

(среда кислая)

2	$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
5	$H_2S - 2\bar{e} \rightarrow S^0 + 2H^+$

$$2\,M\,nO_4^- + 16\,H^+ + 5H_2S \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,S^0 + 10\,H^+$$

В окислительно-восстановительной реакции обязательно участие окислителя и восстановителя, причём, если исходным в реакции является одно вещество, то оно необходимо включает в себя окислитель и восстановитель. Так, в реакции:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3O_2$$

Cl^{+5} в $KClO_3$ окислитель, а O^{-2} восстановитель:

$$Cl^{+5} + 6\bar{e} \rightarrow Cl^{-1}$$

$$2\,O^{-2} - 4\bar{e} \rightarrow O_2^0$$

Такие реакции относятся к реакциям внутримолекулярного окисления – восстановления.

В реакции же $4\,KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$

одна часть атома Cl^{+5} выполняет функцию восстановителя по схеме:

$$Cl^{+5} - 2\bar{e} \rightarrow Cl^{+7}$$

а другая часть – функцию окислителя, восстанавливаясь при этом по схеме: $Cl^{+5} + 6\bar{e} \rightarrow Cl^{-1}$

Происходит самоокисление – самовосстановление Cl^{+5}. Такие реакции называются реакциями диспропорционирования.

2. Экспериментальная часть

2.1. Атомы, молекулы простых веществ и элементарные ионы в качестве окислителей и восстановителей

2.1.1. Окисление бромид – иона хлором

К 3–4 каплям раствора бромида калия добавите 5–7 капель хлорной воды и отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции. Что в данной реакции является окислителем и что восстановителем?

2.1.2. Окисление йодид – иона избытком хлорной воды

К 3–4 каплям раствора иодида калия добавьте постепенно по каплям при непрерывном помешивании хлорную воду до полного исчезно-

вения, образующегося вначале иода и превращения его затем, в йодноватую кислоту.

Какова функция йода в этой реакции? Напишете уравнение реакции.

2.1.3. Окисление H_2S йодом или бромом

К 7–8 каплям насыщенной сероводородной воды добавляйте по каплям йодную или бромную воду до тех пор, пока не прекратится обесцвечивание йода или брома. Если окажется, что последняя капля раствора йода или брома вызвала появление устойчивой окраски, то её следует обесцвечивать 1–2 каплями сероводородной воды. Обратите внимание на выпадение осадка. Какое это вещество? Какой вывод можно сделать об окислительных свойствах йода по отношению к H_2S?

2.2. Сложные ионы в окислительно-восстановительных процессах

2.2.1. Взаимодействие сульфита натрия с бромной водой

В пробирку с 5-6 каплями раствора сульфита натрия прибавьте такой же объём свежеприготовленного раствора бромной воды. Отметьте обесцвечивание раствора. Напишите уравнение реакции. Составьте электронно-ионный баланс, учитывая, что в реакции участвует вода. Какую функцию выполняет ион SO_3^{2-} в данной реакции.

2.2.2. Взаимодействие хлорида сурьмы с дихроматом калия

В пробирку с раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (1–2 капли) внесите 5–6 капель раствора хлорида сурьмы $SbCl_3$. Нагрейте пробирку слабым пламенем горелки. Наблюдайте изменение окраски раствора обусловленного переходом дихромата калия в хлорид трехвалентного хрома, и выпадение осадка сурьмяной кислоты (х $Sb_2O_5 \cdot$у H_2O). Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций взаимодействия хлорида сурьмы, дихромата калия и воды, считая, что осадок имеет формулу H_3SbO_4. Какой сложный ион является окислителем в данной реакции? Составьте электронно-ионный баланс.

2.3. Значение среды в окислительно-восстановительных процессах

2.3.1. В три пробирки внесите 3–4 капли раствора перманганата калия $KMnO_4$. В одну пробирку добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты во вторую столько же воды, в третью – такое же количество гидроксида натрия. Во все три пробирки внесите по нескольку кристаллов нитрита калия и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов. Через 3–4 минуты отметьте изменение окраски раствора во всех трех случаях. Составьте уравнения реакций.

2.4.Окислительно-восстановительная двойственность перекиси водорода

2.4.1. а) К подкисленному раствору перманганата калия добавьте по каплям раствор перекиси водорода до полного обесцвечивания раствора. Обратите внимание на выделение газа и испытайте его заранее приготовленной тлеющей лучинкой. Напишите уравнение реакции и укажите функцию перекиси водорода.

б) К 2–3 каплям раствора иодида калия или натрия прибавьте столько же разбавленной серной кислоты и 3-4 капли раствора перекиси водорода. Какое вещество образовалось? Как его можно обнаружить? Напишите уравнение реакции и укажите функцию перекиси водорода.

2.4.2. а) К подкисленному серной кислотой раствору перманганата калия добавьте до обесцвечивания раствор нитрита натрия. Если прибавить нитрит натрия в некотором избытке, то легко обнаружить слабое побурение и запах оксида азота (IV).

б) К подкисленному серной кислотой раствору иодида калия добавьте несколько капель раствора нитрита натрия. Что происходит при этом? Какова функция нитрита натрия в опытах (а) и (б).

2.5. Реакция внутримолекулярного окисления-восстановления

2.5.1. Внутримолекулярное окисление-восстановление дихромата аммония

Поместите в сухую пробирку несколько кристаллов дихромата аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ нагрейте до начала реакции, после чего прекратите нагревание. Обратите внимание на особенности протекания реакции, ее продукты – газообразные азот, пары воды, твердые – оксид хрома(III) и цвет. Напишите уравнение реакции и укажите в ней окислитель и восстановитель

2.5.2. Внутримолекулярное окисление-восстановление нитрата меди

В пробирку поместили несколько кристаллов нитрата меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Закрепите пробирку в штативе, и осторожно нагревайте маленьким пламенем горелки. Обратите внимание на обезвоживание, изменение цвета соли и выделение газа.

Напишите уравнение реакции разложения нитрата меди, учитывая, что продуктами реакции является оксид меди (II), оксид азота (IV) и кислород. Укажите окислитель и восстановитель в молекуле нитрита меди.

2.6. Реакция самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования)

2.6.1. Поместите в пробирку 1–2 кристалла йода, 3–5 капель раствора гидроксида натрия или калия и нагрейте. Как меняется цвет раствора? Закончите уравнение реакции, учитывая, что продуктом окисления йода в щелочной среде является йодат натрия или калия.

$$I_2 + NaOH \rightarrow NaIO_3 + \ldots\ldots \text{ (а)}$$

К охлажденному раствору прибавьте по каплям разбавленного раствора серной (или соляной) кислоты для получения слабокислой среды, то реакция пойдёт в обратном направлении:

$$NaIO_3 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \ldots\ldots \text{ (б)}$$

Можно ли обратный процесс назвать диспропорционированием?

Закончите уравнение реакции. Для уравнений реакций «а» и «б» составьте электронно-ионные схемы и уравняйте, укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

2.6.2. Осторожно нагрейте в сухой пробирке небольшое количество перманганата калия до разложения. Закончите уравнение реакции:

$$KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + \ldots\ldots \text{ (в)}$$

После остывания полученную соль растворите в воде. Обратите внимание на переход зелёной окраски в фиолетово-красную и появление осадка. Закончите уравнение реакции:

$$K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + \ldots\ldots \text{ (г)}$$

Для уравнений «в» и «г» составьте электронно-ионные схемы и уравняйте, укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

3. Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что называется степенью окисления элемента?
3. Какова степень окисления:
   а) азота в соединениях: HNO_3, HNO_2, N_2O_4, NO_2.
   б) фосфора в соединениях: H_3PO_4, HPO_2.
   в) серы в соединениях: H_2S, H_2SO_3, H_2SO_4.
4. Что называется окислением (восстановлением)?
5. Какой степенью окисления должен обладать элемент, способный к проявлению двойственной функции, т.е. и окислителя и восстановителя?
6. Какие окислительно-восстановительные реакции относятся к реакциям диспропорционирования (внутримолекулярного окисления-восстановления)?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

Коровин, Н.В. Общая химия: учебник / Н.В. Коровин. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.: ил.

Коровин, Н.В. Лабораторные работы по химии: учеб. пособие для студентов вузов / Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова; под ред. Н.В. Коровина. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001, – 255 с.: ил.

Лучинский, Г.П. Курс химии: учебник для инженерно-технических (не химических) вузов / Г.П. Лучинский. – М.: Высш. шк., 1985. – 416 с.

Павлов, Н.В. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н.В. Павлов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 458 с.: ил.

Фролов, В.И. Практикум по общей и неорганической химии: пособие для студентов вузов / В.И. Фролов, Т.М. Курохтина, З.Н. Дымова и др.; под ред. Н.Н. Павлова, В.И. Фролова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 304 с.: ил.

Дополнительная литература

Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк.: Академия, 2001. – 743 с.: ил.

Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк.: Академия, 1999. – 368 с.: ил.

Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. канд. хим. наук В.А. Рабинович. – 27-е изд., стереотип. – СПб.: Химия, 1988. – 704 с.

Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабинович, Х.М. Рубинной. – 26-е изд., стер. – Л.: Химия, 1988. –272 с.

Коржуков, Н.Г. Неорганическая химия: учеб. пособие для студ. вузов / Н.Г. Коржуков; под ред. Г.М. Курдюмова. – М.: МИСИС, 2001. – 367 с.

Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я.А. Угай. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2000. – 527 с.

ББК 24
Б 43

Рецензенты: Пластун В.И., канд. хим. наук, доцент, каф. общей и биоорганической химии ВГМУ;
Михальченко Т.К., канд. хим. наук, доцент, каф. ФХ и ПМ ВГУЭС

Б 43 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ: лабораторный практикум по неорганической химии / Л.В. Белоус. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2020. – 28 с.

Для глубокого изучения химии как науки, обоснованной на эксперименте, необходимо выполнение лабораторных работ. Их тематика определяется программой данного курса химии. Студенты выполняют лабораторные работы, пользуясь соответствующими методическими указаниями.

Методические указания являются руководством для подготовки к лабораторно-практическим занятиям по курсу неорганической химии для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений и состоят из двух частей: теоретической и экспериментальной.

Изучение теоретической части позволит студенту освоить данную тему и химически грамотно выполнить эксперимент. В экспериментальной части приводится подробная методика выполнения опытов. Приведенные эталоны решения задач, контрольные вопросы и список рекомендуемой литературы помогут студентам освоить теоретический материал и успешно защитить лабораторную работу.

Для студентов 1 курса нехимических специальностей.

ББК 24

Печатается по решению РИСО ВГУЭС

© Издательство Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, 2020
(1-е изд. 2003)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ (ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ΔH) РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ, ГИДРАТАЦИИ ИЛИ РАСТВОРЕНИЯ

Цель: изучить теоретические основы энергетики химических процессов; приобрести навыки практического определения изменения энтальпии (ΔH) реакции нейтрализации, растворения или гидратации; овладеть термодинамическими расчётами.

1. Теоретическая часть

Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется термодинамикой.

Термодинамика устанавливает законы этих превращений, направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях энергия может выделяться или поглощаться не только в виде тепла (например, при горении магния), но и в виде света, механической работы, электричества. Различные виды энергии эквивалентны, т.е. переходят друг в друга в строго определённых, равноценных соотношениях.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии, как проявление более общего закона природы – закона сохранения материи. Теплота Q, поглощаемая системой, идёт на изменение её внутренней энергии ΔU и на совершение работы W:

$$\Delta Q = \Delta U + W \qquad (1)$$

Внутренняя энергия системы U – это общий запас энергии, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомов групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию, т.е. все виды энергии, кроме потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии измерить нельзя. Мы можем определить только изменения внутренней энергии системы – ΔU

Символ Δ обозначает разность, которая находится путём вычитания из величин, относящихся к конечному состоянию, например продуктам реакций, величины, относящейся к начальному состоянию – реагирующим веществам: $\Delta U = U_2 - U_1$

При химических реакциях под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления

$$W = P\,(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

При изохорном процессе (V=const, например, в автоклаве) изменения объёма не происходит и W=0. Тогда переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Следовательно, если химическая реакция протекает при постоянном объёме, то выделение или поглощение теплоты Q_V определяется изменением внутренней энергии системы.

При *изобарном* процессе (P=const, т.е. химическая реакция протекает в открытом сосуде):

теплота $Q_P = \Delta U - P\Delta U = (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$

Введём обозначение U+PV=H. Тогда $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Функция H называется *энтальпией*. Таким образом, в изохорном процессе энергетический эффект равен изменению энтальпии системы

$$Q_P = \Delta H$$

При $\Delta H > 0$ (теплота подводится к системе из окружающей среды/, реакцию называют эндотермической, а при $\Delta H < 0$ /теплота выделяется в окружающую среду) – экзотермической.

Теплоты химических процессов, протекающих при P, T=const и V, T=const, называют тепловыми эффектами.

Раздел химии, в котором изучают тепловые эффекты (изменение энтальпий) процессов, называется термохимией.

Если в уравнении химической реакции указан её тепловой эффект, уравнение называют термохимическим. Например:

$$H_2(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = H_2O(п) \qquad \Delta H = -241{,}8\ кДж$$

При записи термохимических уравнений реакций указывают:

а) агрегатные состояния или аллотропные модификации веществ;

б) условия протекания процесса (ΔH^0_{298} – стандартный тепловой эффект реакции при 298 К).

Коэффициенты в термохимических уравнениях реакций могут быть дробными. С термохимическими уравнениями можно проводить математические операции сложения, умножения на коэффициент и т.д.

Тепловой эффект реакции зависит от количества реагирующих и получающихся веществ.

Энтальпией (теплотой) *образования* называется изменение энтальпии образования одного моль химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Энтальпии (теплоты) образования 1 моль сложного вещества из простых при стандартных условиях (T = 298,15K, $P=1{,}013\text{-}10^5$ Па, для растворов C_i = 1 моль / дм^3, называются стандартными *энтальпиями* образования и обозначаются ΔH^0_{298} и выражаются в кДж/моль.

Энтальпии образования простых веществ в их наиболее устойчивом состоянии при стандартных условиях принимаются равными нулю. Например, ΔH^0_{298} образования H_2, O_2, CL_2, Ca, Si =0

$$\Delta H^0_{298} C_{граф} = 0$$

Энтальпией (теплотой) *сгорания* называется изменение энтальпии сгорания 1моль вещества до CO_2, H_2O и других высших стабильных оксидов соответствующих элементов. Энтальпия сгорания – важная характеристика органических соединений.

Изменение энтальпии находят с помощью расчётов и экспериментально с помощью калориметров. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд, окружённый оболочкой из плохо проводящего тепломатериала. В сосуд помещают вещество с известной теплоёмкостью. Если допустить отсутствие теплообмена между калориметром и окружающей средой, то $\Delta H = m \cdot C \cdot \Delta T$, где C –теплоёмкость калориметрического сосуда и исследуемого вещества; $\Delta T = T_2 - T_1$ изменение температуры, m – масса вещества.

2. Закон Гесса (1840 г.)

В основе термохимических расчётов лежит закон Гесса и следствия из него.

Тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояния вещества и не зависит от пути перехода. Он равен сумме тепловых эффектов всех промежуточных стадий процесса (Закон Гесса).

Например:

$Mg + S + 2O_2 = MgSO_4$ $\qquad \Delta H = -1301{,}3$ кДж

а) $Mg + S = MgS$ $\qquad \Delta H_1 = -347{,}3$ кДж

б) $MgS + 2O_2 = MgSO_4$ $\qquad \Delta H_2 = -954{,}0$ кДж

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Из закона Гесса вытекает ряд следствий:

1. Энтальпия образования химического соединения равна энтальпии его разложения, взятой с противоположным знаком: $\Delta H^0_{обр} = -\Delta H^0_{разл}$

2. Изменение стандартной энтальпии реакции равно разности между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ (с учётом стехиометрических коэффициентов (n) в уравнении реакции):

$$\Delta H^o_{х.р.} = \sum n \Delta H^o_{обр.прод} - \sum n \Delta H^o_{обр.исх.в.}$$

3. Изменение стандартной энтальпии реакции равно разности между суммой стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и суммой стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H^o_{х.р.} = \sum n \Delta H^o_{сгор.исх.в-в} - \sum n \Delta H^o_{сгор.прод}$$

4. Если в результате ряда последовательных химических реакций, система приходит в состояние, полностью совпадающее с исходным, то сумма энергетических эффектов этих реакций равна нулю.

Зная теплоты образования, легко вычислить теплоту сгорания и наоборот.

Пусть требуется определить теплоту образования метанола, зная, что теплота сгорания его равна 729,33 кДж. Составляем уравнение: $CH_3OH(ж)+3/2O_2(г)=CO_2(г)+2H_2O(ж)$, $\Delta H_{х.р.} = -729,3$ кДж

Пользуясь табличными данными, и следствием из закона Гесса, находим:

$$\Delta H^o_{х.р.} = \sum n \Delta H^o_{обр.прод} - \sum n \Delta H^o_{обр.исх.в-в}$$

$$\Delta H^o_{х.р.} = \Delta H^o_{обр.CO_2} + 2 \cdot \Delta H^o_{обр.H_2O} - \Delta H^o_{обр.CH_3OH} - \frac{3}{2} \Delta H^o_{обр.O_2}$$

$$\Delta H^o_{обр.CO_2} = -393,5 кДж / моль$$

$$\Delta H^o_{обр.H_2O} = -286,8 кДж / моль$$

$$\Delta H^o_{обр.O_2} = 0$$

$$\Delta H^o_{обр.CH_3OH} = \Delta H^o_{CO_2} + 2 \cdot \Delta H^o_{H_2O} - \Delta H^o_{х.р.}$$

$$\Delta H^o_{обр.CH_3OH} = -393,5 + 2 \cdot (-286,8) - (-729,3) = -237,8 кДж / моль$$

где -237,8 кДж и есть теплота образования 1 моль жидкого метилового спирта при стандартных условиях.

Закон Гесса может быть использован для расчёта энергии связи, энергии гидратации ионов, энергии ионной решётки и т.д.

3. Энтропия. Энергия Гиббса. Направление химического процесса

Долгое время считалось, что, согласно принципу Бертло и Томсана, самопроизвольно могут протекать только те химические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты ($\Delta H < 0$). При этом, чем больше выделяется теплоты в результате реакции, тем большим химическим сродством обладают реагирующие вещества и тем прочнее продукты реакции. В действительности это не совсем так. Например, процессы растворения нитратов аммония или калия и многих других соединений, сопровождающиеся поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), протекают самопроизвольно, что противоречит принципу Бертло. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению, (агрегации) и уменьшению ΔH, с другой стороны, система стремится к беспорядку (дезагрегации). Первая тенденция растёт с понижением температуры, вторая – растёт с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют энтропией (обозначают S).

Больцман вывел уравнение, согласно которому

$$S = k \, Ln W, \qquad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, равная R/N_A,

W – вероятность состояния, определяет число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Это соотношение (2) показывает, что энтропию можно рассматривать как меру молекулярного беспорядка (неупорядоченности)систем.

Энтропия (S) отражает движение частиц вещества. Она возрастает с увеличением движения частиц (при нагревании, плавлении, испарении, расширении газа, при ослаблении и разрыве связей между атомами) и уменьшается в процессах, связанных с упорядоченностью системы (кристаллизация, конденсация, сжатие, упорядочение связей, полимеризация, уменьшение числа частиц). Например, в процессе перехода лёд–вода–пар энтропия возрастает, и наоборот. При T=0 система полностью упорядочена, W=l, энтропия такой системы равна нулю.

Энтропия является функцией состояния, т.е. её изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса. $\Delta S = S_2 - S_1$.

Направление протекания любого естественного процесса определяет 2-е начало (второй закон) термодинамики.

Согласно 2-му началу термодинамики теплота не может самопроизвольно переходить от холодного тела к горячему. Перенос теплоты от

холодного тела к горячему обязательно связан с затратой работы, которая переходит к нагретому телу. Так, в домашнем холодильнике охлаждение продуктов ниже комнатной температуры связано с работой. Холодильник работает, лишь когда он включён в сеть и потребляет энергию электрического тока, переходящую затем в окружающую среду в виде теплоты.

Если тело, имеющее температуру T_1 отдаёт Q теплоты телу с температурой T_2, то общий запас энергии в этих телах не меняется. Однако разность $\frac{\Delta Q}{T}$ в итоге самопроизвольного переноса теплоты возрастает, т.е.

$$\frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta Q}{T_2} - \frac{\Delta Q}{T_1} > 0$$

Величина $\frac{\Delta Q}{T}$ обратимого процесса равна изменению (ΔS) функции, называемой энтропией

В необратимых превращениях $\Delta S > \frac{\Delta Q}{T}$

Энтропия имеет размерность Дж/мольК. Значения энтропии при стандартных условиях (стандартные энтропии S^0_{298}) приведены в справочных таблицах. S^0 простых веществ не равны нулю. $\Delta S_{x.p.}$ можно вычислить по формуле:

$$\Delta S^0_{x.p.} = \sum n S^0_{прод} - \sum n S^0_{исх.в-в.}$$

Судить об изменении S можно по изменению объёма. Например:

$$\frac{1}{2}C(Тв) + \frac{1}{2}CO_2(г) = CO(г)$$

$$\Delta V>0,\ \Delta S>0.$$

Смысл 2 начала термодинамики заключается в утверждении, что во всех естественных процессах в изолированных системах энтропия растёт ($\Delta S > 0$), а в обратимом процессе $\Delta S = 0$.

В закрытых системах, если реакция протекает в изобарно-изотермических условиях и обратима, $\Delta S = \frac{Q_P}{T}$, тогда $Q_p - T\cdot\Delta S = 0$ или $\Delta H - T\cdot\Delta S = 0$.

Для необратимых реакций $\Delta S > \frac{Q_p}{T}$, тогда $\Delta H - T\cdot\Delta S < 0$

Функция ($H - T\cdot S$) называется энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом и обозначается G:

$G = H - T\cdot S$ размерность кДж/моль.

Получаем, что в обратимой реакции $\Delta G = 0$ (критерий равновесия), а для необратимой $\Delta G < 0$ (критерий самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении). Иными словами, при $\Delta G < 0$ процесс принципиально осуществим, при $\Delta G > 0$ – процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG, тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$, а $T = \Delta H / \Delta S$ называется температурой начала реакции.

ΔG зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Обычно сравнивают ΔG при стандартных условиях (ΔG^0_{298}). Для простых веществ $\Delta G^0_{298} = 0$. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G^0_{х.р.} = \sum n \Delta G^0_{прод} - \sum n \Delta G^0_{исх.в-в.}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия уравнением:

$$\Delta G^0 = -RTLnK$$

$$\Delta G^0 = -2,3RTLgK$$

4. Примеры решения задач

Задача 1

Определите ΔH^0_{298} образования этилена, используя следующие данные:

$C_2H_4(г)+3O_2(г) = 2CO_2(г)+2H_2O(г)$ $\qquad \Delta H^0_{х.р.} = -1323кДж$

Решение

Из таблицы стандартных энтальпий находим:

$\Delta H^0_{обр.CO_2(г)} = -393,5кДж/моль$

$\Delta H^0_{обр.H_2O(г)} = -241,8кДж/моль$

Из закона Гесса

$$\Delta H^0_{х.р.} = \sum n \Delta H^0_{прод} - \sum m \Delta H^0_{исх.в-в.},$$

где n и m – число моль конечных и начальных веществ, т.е.

$$\Delta H^O_{х.р.} = 2\cdot\Delta H^O_{H_2O} + 2\cdot\Delta H^O_{обр.CO_2} - \Delta H^O_{обр.C_2H_4}$$

откуда

$$\Delta H^{O}_{обр.C_2H_4} = 2\cdot\Delta H^{O}_{H_2O} + 2\cdot\Delta H^{O}_{обр.CO_2} - \Delta H^{O}_{x.p.}$$

$$\Delta H^{O}_{обр.C_2H_4} = 2\cdot(-241{,}8) + 2\cdot(-393{,}5) - (-1323) = +52{,}4 кДж/моль$$

Задача 2

По данным справочных таблиц вычислите ΔG^{0}_{298} реакции

$$2NH_{3(г)} + 2\frac{1}{2}O_{2(г)} = 2NO_{(г)} + 3H_2O(ж)$$

и определите возможность протекания её в стандартных условиях.

Решение

$$\Delta G^{O}_{x.p.} = 2\cdot\Delta G^{O}_{NO} + 3\cdot\Delta G^{O}_{H_2O} - 2\Delta G^{O}_{NH_3}$$

Используя табличные данные значений ΔG^{0}_{298}

$$\Delta G^{0}_{298\,NH_3} = -16{,}64 кДж/моль$$

$$\Delta G^{0}_{298\,NO} = +86{,}69 кДж/моль$$

$$\Delta G^{0}_{298\,H_2O(ж)} = -273{,}5 кДж/моль$$

ΔG^{0} простых веществ равна 0, т.е. $\Delta G^{0}_{298O_2} = 0$, находим:

$$\Delta G^{0}_{x.p.} = 2\cdot 86{,}69 + 3 - 273{,}5/ - 2/ - 16{,}64/ = -505{,}84 кДж$$

Следовательно, в стандартных условиях данная реакция возможна:

$$\Delta G^{0}_{x.p.} = -505{,}84 < 0$$

Задача 3

Вычислить ΔG^{0} процесса $CaO+H_2O(ж)=Ca(OH)_{2(К)}$

При 25°С, исходя из значений ΔH^{0} и ΔS^{0} реагирующих веществ.

Решение

	CaO	H_2O(ж)	$Ca(OH)_2$
$\Delta H^{0}_{обр}\ \frac{кДж}{моль}$	-635,1	-285,84	-986,2
$S^{0}\ \frac{Дж}{мольК}$	39,7	69,96	83,4

Определяем $\Delta H^{0}_{x.p}$ реакции:

$$\Delta H^{O}_{x.p.} = \Delta H^{O}_{Ca(OH_2)} - \Delta H^{O}_{CaO} - \Delta H^{O}_{H_2O} \qquad \Delta H^{O}_{x.p.} = -65{,}3 кДж$$

Определяем изменение энтропии реакции:

$$\Delta S^{O}_{x.p.} = \Delta S^{O}_{Ca(OH_2)} - \Delta S^{O}_{CaO} - \Delta S^{O}_{H_2O} \qquad \Delta S^{O}_{x.p.} = -26{,}26 Дж/К\cdot моль$$

Используя уравнение Гиббса – Гельмгольца, находим изменение энергии Гиббса, переведя ΔS^{O} в кДж. $\Delta G^{0} = \Delta H - T\Delta S$;

$$\Delta G^{O}_{x.p.} = -65{,}3 - (-26{,}26\cdot 10^{-3}\cdot 298) = -57{,}4 кДж$$

$\Delta G^{O} < 0$, следовательно, данная реакция термодинамически возможна (протекает самопроизвольно).

5. Экспериментальная часть

В сухой калориметрический сосуд налейте 25см^{3}2М раствора гидроксида натрия или калия, точно отмеренного бюреткой или пипеткой. Закройте сосуд пробкой, не касаясь термометром дна сосуда. Измерьте температуру раствора с точностью до 0,1 С^0 ($t^{0}_{нач}$).

Быстро, но осторожно, в калориметрический сосуд влейте 25см^{3}2М раствора соляной кислоты и, перемешивая раствор, наблюдайте за повышением температуры. Отметьте максимальную температуру раствора с точностью до 0,1 С^0 (t^{0}_{max}).

Запись результатов:

Начальная температура $t^{0}_{нач}$ С

Максимальная температура t^{0}_{max} С

Объём щёлочи $V_{щ}$

Объём кислоты $V_К$

Концентрация щёлочи $См_{щ}$

Концентрация кислоты $См_к$

Вычисления

1. Определите изменение энтальпии реакции нейтрализации 25 см^3 2М раствора щёлочи соляной кислотой, приняв плотность всех растворов равной единице, а теплоёмкость равной теплоёмкости воды, т.е. 4,184 Дж/моль град.

$$\Delta H_1 = (m_{щ} + m_к)\cdot\Delta t^{0}\cdot 4{,}184 Дж$$

$$\Delta t = \Delta t^{0}_{max} - \Delta t^{0}_{нач},$$

где $m_{щ}$ и $m_к$ – соответственно масса щёлочи и масса кислоты (в г), равные их объёмам (в см^3), т.к. плотность растворов мы приняли равной 1 г/см^3, ($m = \rho\cdot V$).

2. Вычислите изменение энтальпии ΔH_2 реакции нейтрализации 1 моль кислоты в кДж/моль, учитывая, что 25 см^3 2М раствора содержат

$$n = \frac{25 \cdot 2}{1000} моль\ кислоты \quad \Delta H_2 = \frac{\Delta H_1}{n \cdot 1000} кДж/моль$$

3. Составьте уравнение реакции нейтрализации и вычислите теоретическое значение изменения энтальпии ΔH реакции нейтрализации. Энтальпии образования воды, NaOH HCl и NaCl в растворённом состоянии соответственно равны (в кДж/моль): -285,84; -469,45; -167,36; -406,27. Напишите термохимическое уравнение реакции.

4. Вычислите относительную погрешность опыта:

$$\%ош = \frac{\Delta H_{теор} - \Delta H_2}{H_{теор.}} \cdot 100\%$$

6. Определение теплоты гидратации соли

При растворении кристаллических солей в воде происходят два основных процесса: первый – эндотермический, связанный с разрушением кристаллической решетки; второй – экзотермический, обусловленный взаимодействием частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя и образованием гидратированных частиц (ионов, молекул). В зависимости от того, какой из двух тепловых процессов преобладает, тепловой эффект растворения может быть положительным или отрицательным.

Для определения теплоты гидратации любой соли необходимо знать теплоту растворения безводной соли (ΔH_1) и теплоту растворения кристаллогидрата этой же соли (ΔH_2).

Согласно закону Гесса: $\Delta H_{гидр.} = \Delta H_1 + \Delta H_2$

7. Определение теплоты растворения сульфата меди (безводный)

Опыт по определению теплоты растворения производится в калориметре. В предварительно взвешенный калориметрический стакан ($m_{ст}$) налить 100 мл дистиллированной воды ($m_в$). Отвесить 2,25 г безводного сульфата меди с точностью до 0,01г (m_c). Отметить с точностью до 0,1^0 температуру воды в калориметре – t_1, затем при перемешивании внести соль через воронку в воду и отметить максимальную температуру – t_2.

Результаты намерений разместите в виде столбца;

$m_{ст}$ – г
m_B – г
$m_{соли}$ – г
t_1 – ^{0}C
t_2 – ^{0}C

Рассчитайте количество теплоты, выделившейся в калориметре по формуле:

$$q = [C_1 \cdot m_{ст} + C_2(m_B + m_C)]\Delta t,$$

где q – количество выделившейся теплоты (Дж);
m_B – масса воды (г);
m_C – масса соли (г);
m_{CT} – масса калориметрического стакана (г);
C_1 – удельная теплоемкость стекла (0,753 Дж/г.град);
C_2 – удельная теплоемкость раствора (4,184 Дж/г.град);
Δt – разность температур ($t_2 - t_1$).

Рассчитайте тепловой эффект ΔH по формуле:

$$\Delta H_1 = \frac{qM}{m_c 1000},$$

где M – молярная масса безводной моли,

8. Определение теплоты растворения кристаллогидрата сульфата меди $CUSO_4 \cdot 5H_2O$

Опыт по определению теплоты растворения производится в калориметре. В предварительно взвешенный калориметрический стакан налить 100 мл дистиллированной води (m_B). Отвесить 2,5г кристаллогидрата сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$(m_c), Отметить с точностью до 0,1° температуру воды в калориметре t_1, затем при перемешивании внести соль через воронку в воду и отметить максимальную температуру – t_2 Результаты измерений разместить в таблице в виде столбца:

m_B – г
m_C – г
m_{CT} – г
t_1 – ^{0}C
t_2 – ^{0}C

Рассчитайте количество теплоты, выделившейся в калориметре по формуле

$$q = [C_1 \cdot m_{ст} + C_2(m_B + m_C)]$$

Рассчитайте теплоту растворения кристаллагидрата по формуле

$$\Delta H_2 = \frac{qM}{m_c 1000},$$

где M – молярная масса кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Взяв значение теплоты растворения ΔH_1 и ΔH_2, определите теплоту гидратации сульфата меди по формуле $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$

9. Вопросы для подготовки. Упражнения и задачи по теме

1. Почему при образовании моль воды и водяного пара выделяется разное количество тепла?

2. Вычислить ΔH^0_{298} для реакции:

$$C_2H_4(г)+H_2O(г)=C_2H_5OH(ж)$$

$$C_2H_4(г)+H_2O(ж)=C_2H_5OH(ж),$$

если $\Delta H^0_{C_2H_4} = 52{,}3 кДж/моль$ $\Delta H^0_{H_2O(г)} = -241{,}4 кДж/моль$

$\Delta H^0_{H_2O(ж)} = -285{,}8 кДж/моль$ $\Delta H^0_{C_2H_5OH(ж)} = -277{,}6 кДж/моль$

3. Вычислить ΔH^0_{298} реакций:

а) $C_2H_6(г)+7/2O_2 = CO_2+3H_2O(г)$

б) $C_6H_6(ж)+15/2O_2=6CO_2+3H_2O(ж)$

если $\Delta H^0_{обр.CO_2} = -393{,}51 кДж/моль$ $\Delta H^0_{обр.H_2O(г)} = -241{,}4 кДж/моль$

$\Delta H^0_{обр.C_2H_6(ж)} = -84{,}67 кДж/моль$ $\Delta H^0_{H_2O(ж)} = -285{,}83 кДж/моль$

$\Delta H^0_{обр.C_6H_6(ж)} = 49{,}03 кДж/моль$

4. Вычислить изменение стандартной энтропии ΔS^0_{298} для реакций:

$CO+1/2O_2(г)=CO_2(г)$, используя из табличных данных значения энтропии образования отдельных соединений.

5. Вычислить ΔG^0_{298} реакции: $COCL_2 = CO+CL_2$ /пользуясь значениями ΔG^0 образования отдельных соединений/. Определите возможность её осуществления в стандартных условиях.

6. Вычислить ΔG^0 для реакции $CaCO_3(к)=CaO(к)+CO_2(г)$ при 25^0, 500^0, 1500^0 С (Зависимостью ΔH^0 и ΔS^0 от температуры можно пренебречь). Укажите, при каких температурах реакция может протекать самопроизвольно.

Контрольные вопросы

1. Что называется системой? Какими параметрами характеризуется система?
2. Внутренняя энергия системы.
3. Понятие об изохорных и изобарных процессах.
4. Что называется энтропией?
5. Энтальпия образования соединений.
6. Стандартные энтальпии сгорания и образования веществ.
7. Закон Гесса и его следствия, их применение в термохимических расчетах.
8. Определение теплот (энтальпий) нейтрализации, растворения, гидратации.
9. Энтропия. Уравнение Больцмана. Как изменяется энтропия с изменением температуры.
10. Энергия Гиббса. Критерий самопроизвольного протекания процесса.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.
СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель: научиться определять:

– зависимость скорости химической реакции от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов;

– влияние различных факторов на химическое равновесие.

1. Теоретическая часть

Химическая кинетика – это учение о скорости и механизме химических реакций и их зависимости от различных факторов.

Скоростью химической реакции называют число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций). Ее можно определить числом молекул (моль) вещества, реагирующих в единицу времени в объеме:

$$V = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau},$$

где $\frac{\Delta n}{\Delta V} = C$ – изменение концентрации вещества (моль/дм^3)

Тогда $V = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$

Следовательно, скорость гомогенной реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени:

$$V = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1},$$

где V – средняя скорость химической реакции;

C_1 – концентрация в момент времени τ_1;

C_2 – концентрация в момент времени τ_2;

Знак «–» показывает, что концентрация исходных веществ в ходе реакции убывает.

Истинная скорость в данный момент равна пе́рвой производной от концентрации по времени:

$$V = -\frac{dc}{d\tau}$$

В гомогенной системе скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, наличия катализаторов, присутствия примесей и природы растворителей.

В гетерогенной системе взаимодействие происходит на поверхности раздела реагирующих веществ, поэтому при прочих равных условиях увеличение поверхности раздела, диффузии реагента к зоне взаимодействия и удаление продукта повышают скорость химической реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации определяется законом действующих масс:

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Например, для реакции $2NO+O_2 = 2NO_2$ закон действия масс имеет вид:

$$v = k \cdot C^2_{NO} \cdot C_{O_2},$$

где v – скорость химической реакции,

k – константа скорости,

C_{NO} и C_{O_2} – концентрации реагирующих веществ.

Для реакции, записанной в общем виде:

$$mA+nB = pC+qD$$

закон действующих масс выражается следующим кинетическим уравнением:

$$v = kC^m_A * C^n_B$$

где C_A, C_B – молярные концентрации веществ A и B в данный момент времени,

m, n – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции,

k – коэффициент пропорциональности или константа скорости химической реакции.

При $C_A=C_B=I$ моль/дм^3 получается, что v = k. Следовательно, константа скорости равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, от температуры.

Увеличение давления в газовых системах равносильно увеличению концентрации, поэтому в уравнении скорости реакции вместо концентрации можно взять парциальное давление газа. Например, для реакции: $N_2+3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ скорость реакции определяется выражением:

$$v = kP_{N_2}P^3_{H_2}$$

В гетерогенных реакциях концентрации твердых веществ обычно не изменяются в ходе реакции и потому не включаются в уравнение закона действия масс. Так, скорость реакции:

$$C_{(m)}+H_2O \leftrightarrow CO+H_2$$

зависит только от концентрации водяного пара:

$$v = k \cdot C_{H_2O}$$

и от площади поверхности твердого угля, т.е. степени его измельчения.

Зависимость скорости химической реакции от температуры приближенно может быть выражена правилом Вант-Гоффа (1884 г.):

«При повышении температуры на каждые 10^0 скорость гомогенной реакции увеличивается в 2–4 раза, т.е.

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = j^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; v_{T_2} = v_{T_1} j^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где j-температурный коэффициент скорости реакции, равный примерно 2–4; он показывает, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10^0.

Большое влияние на скорость реакции оказывают *катализаторы* – вещества, способные изменить скорость химической реакции за счет взаимодействия с исходными веществами, но в конце реакции остающиеся неизменными. Вещества, ускоряющие химический процесс, называются положительными катализаторами, замедляющие – отрицательными (ингибиторами).

Действие катализаторов специфично и обусловлено природой катализатора, его физическими свойствами и даже способом предварительной обработки.

Все каталитические процессы делятся на два типа: гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества составляют одну фазу (газовую или жидкую). При гетерогенном катализе катализатор образует самостоятельную фазу и взаимодействие протекает на поверхности раздела фаз.

Действие катализатора объясняется тем, что при его участии возникают нестойкие промежуточные активированные комплексы, распад которых приводит к образованию продуктов реакции и катализатора /К/. при этом понижается величина энергии активации, т.е. уменьшается разность между средней энергией активных молекул /активного комплекса/ и средней энергией молекул исходных веществ.

$A+K \rightarrow [A\ldots K]^* \rightarrow AK$ (активированный комплекс) $\quad E_{акт}[A\ldots K]^* \ll E_{акт}[A\ldots B]^*$

$AK+B \rightarrow [AK\ldots B]^* \rightarrow AB+K$ (активированный комплекс) $\quad E_{акт}[AK\ldots B]^* < E_{акт}[A\ldots B]^*.$

Катализатор на исходную энергию веществ А, В и АВ не влияет.

Даже небольшое уменьшение энергии активации приводит к значительному возрастанию скорости реакций. Так, под действием биологических катализаторов – ферментов – энергия активации химических реакций в живых организмах резко снижается, и эти реакции достаточно быстро протекают при сравнительно низких температурах.

Общие закономерности каталитических реакций: катализатор

– обладает специфичным, избирательным действием (например, ускоряя одну реакцию, катализатор часто совершенно не эффективен для другой);

– катализирует только энергетически возможные реакции, для которых

$$\Delta G^0 < 0$$

– ускоряет как прямую, так и обратную реакцию в одинаковое число раз (т.е. не влияет на направление состояния равновесия, лишь ускоряет его достижение);

– не расходуется в реакции, изменяет число и характер элементарных стадий.

2. Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на необратимые, направление которых не зависит от внешних условий, и обратимые, направления которых может изменяться в зависимости от температуры, концентрации, давления. Обратимыми называют реакции, которые в рассматриваемых условиях могут протекать как в прямом (→), так и в обратном (←) направлениях.

Рассмотрим обратимую реакцию в общем виде:

$$mA+nB \leftrightarrow pC+qD$$

Применив закон действующих масс к прямой и обратной реакциям, получим: $v_1 = k_1 * C^m_A * C^n_B \quad v_2 = k_2 * C^p_c * C^q_D$

где v_1 и v_2 – скорости прямой и обратной реакций.

По мере протекания реакции концентрация исходных веществ уменьшается и скорость прямой реакции v_1 убывает, а скорость обратной реакции v_2 возрастает вследствие увеличения концентрации полученных веществ. Наконец, наступает момент, когда скорость обратного процесса становится равной скорости прямого, то есть $v_1 = v_2$.

Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной, называется химическим равновесием, а концентрации всех четырех веществ – равновесными концентрациями.

Из равенства $v_1 = v_2$ вытекает

$k_1[A]^m*[B]^n=k_2[C]^p*[D]^E$ [ ] означают равновесные концентрации.

Отсюда $\frac{k_1}{k_2} = Kp = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$

k_1 и k_2 для данной реакции при данной температуре являются величинами постоянными, и их отношение $\frac{k_1}{k_2} = Kp$ – величина постоянная, называется константой равновесия. Следовательно, K показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной. Это значит, если величина меньше единицы, то обратная реакция идет с большей скоростью. Таким образом, по числовым значениям K можно судить о направлении реакции. Если константа равновесия K очень велика (K»1), это значит, что прямая реакция идет почти до конца, в то время как обратная почти не идет. В этом случае равновесие сдвинуто вправо. При очень малом значении K идет преимущественно обратная реакция, равновесие сдвинуто влево. Если величина K близка к единице, то реакция практически обратима. Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от исходной концентрации реагента и присутствия катализатора. Катализатор, ускоряя и прямую, и обратную реакцию, способствует скорейшему установлению равновесия, но не оказывает влияния на состояние равновесия.

Соотношение $K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$ является выражением закона действия масс для обратимых реакций: отношение произведения равновесных концентраций полученных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов к произведению равновесных концентраций исходных веществ также в степенях их стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная при данной температуре.

Химическое равновесие характеризуется постоянством энергии Гиббса системы. Равенство $\Delta G=0$ является термодинамическим условием химического равновесия. Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса /ΔG_T/ данной реакции соотношением:

$$\Delta G_T = -RT\ln K,$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,31Дж/моль*К)

T – абсолютная температура, К

K – константа равновесия.

Химическое равновесие остается неизменным, пока остаются постоянными параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Смещение (сдвиг) равновесия в зависимости от изменения концентрации реагирующих веществ, температуры, давления в общем виде определяется принципом Ле-Шателье:

Если в системе, находящейся в равновесии, изменить одно из условий (P, T, C), то происходит смещение равновесия в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по разному влияет на скорость прямой и обратной реакций. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше.

Согласно принципу Ле-Шателье:

1. Увеличение концентрации одного из исходных веществ смещает равновесие в сторону протекания прямой реакции (т.к. при этом скорость прямой реакции станет больше скорости обратной), увеличение же концентрации продуктов реакции – в сторону обратной реакции. Например, при увеличении концентрации $FeCl_3$ и NH_4CNS равновесие в системе

$$FeCl_3+3NH_4CNS \leftrightarrow Fe(CNS)_3+3NH_4CL$$

смещается вправо, а при увеличении концентрации NH_4Cl – влево.

2. При увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа моль газа, т.к. они занимают меньший объем.

3. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, понижение – в сторону экзотермической реакции.

3. Экспериментальная часть

Зависимость скорости химических реакций от концентрации и температуры в гомогенной системе можно показать на примере взаимодействия растворов серной кислоты с тиосульфатом натрия:

$$Na_2S_2O_3+H_2SO_4=Na_2SO_4+S\downarrow+SO_2+H_2O$$

Выделяющаяся сера создает мутность раствора.

Началом реакции считается момент смешения растворов, условным концом реакции – выделение одного и того же количества серы, то есть одинаковая степень помутнения раствора.

Время, необходимое для выделения данного количества серы, обратно пропорционально средней скорости процесса.

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Для изучения зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ воспользуемся реакцией:

$$Na_2S_2O_3+H_2SO_4=Na_2SO_4+S+SO_2\uparrow+H_2O$$

Налейте в пробирку 5–10 капель 1н раствора $Na_2S_2O_3$ и 3–5 капель 2н раствора H_2SO_4. Наблюдайте появление опалесценции и дальнейшее помутнение раствора.

Приготовьте четыре раствора $Na_2S_2O_3$ различной концентрации. Для этого в сухие пробирки внесите:

в I–4 капли Iн раствора $Na_2S_2O_3$ и 12 капель воды;

во II–8 капель Iн раствора $Na_2S_2O_3$ и 8 капель воды;

в III–12 капель Iн раствора $Na_2S_2O_3$ и 4 капли воды;

в IV–16 капель Iн раствора $Na_2S_2O_3$

Таким образом, если условно обозначить молярную концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$ в I пробирке через С моль/л, то во 2-й пробирке концентрация этого же раствора будет 2С, в 3-й – 3С, в 4-й – 4С. в первую пробирку добавьте 1 каплю 2н раствора H_2SO_4. При этом заметьте по секундомеру время. Отметьте время протекания реакции до появления заметной опалесценции. Аналогично проведите опыты со 2-й, 3-й и 4-й пробирками. Данные опыта запишите в виде таблицы:

Таблица 2.1.1

Данные опыта

№ пробирки	Концентрация раствора в моль/л	Через сколько секунд появилась муть

Постройте график зависимости скорости химической реакции от концентрации раствора.

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры.

Для опыта возьмите две пробирки. В первую налейте приблизительно 10 капель Iн раствора $Na_2S_2O_3$, а во вторую – приблизительно 1 каплю разбавленного раствора серной кислоты. Отметив температуру воздуха в лаборатории, слейте растворы вместе, заметьте по секундомеру время. Отметьте, через сколько секунд появилась муть.

Аналогичный опыт проделайте при температуре на 10^0С выше предыдущей. Для этого поместите пробирки с раствором в химический стакан с водой, температура которого на 10^0С выше комнатной. Выдержите там пробирки с раствором несколько минут (5–7), чтобы температура последних достигла температуры воды в стакане. После этого растворы слейте вместе и, заметив время, оставьте эту пробирку в стакане с водой до первых признаков появления мути. Отметьте, через сколько секунд появилась муть.

Аналогичные опыты проделайте не менее трех раз, всякий раз повышая температуру опыта на 10^0С. результаты опыта запишите в таблицу, приведенную ниже. Строго придерживаться указанной разницы в температуре необязательно.

Таблица 2.2.1

Данные опыта

№ опыта	Температура во время опыта, в ^{0}С	Время появления мути в секундах

Влияние температуры на скорость реакции выразите графически, отложив по оси абсцисс температуру, а по оси ординат – время в секундах. Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость реакции, имея в виду, что скорость – величина, обратно пропорциональная времени.

Опыт 3. Зависимость скорости химической реакции от величины поверхности раздела фаз в гетерогенной системе.

Возьмите два небольших, приблизительно одинаковых кусочка мела. Один из них разотрите пестиком в ступке в порошок и пересыпьте в пробирку, второй кусочек целиком поместите в другую пробирку. В обе пробирки добавьте по 10 капель соляной кислоты, (ρ=1,19г/см^3). Напишите уравнение реакции.

Отметьте, в какой пробирке скорость реакции выше. Сделайте вывод о влиянии величины поверхности соприкосновения реагирующих веществ на скорость химической реакции.

Опыт 4. Химическое равновесие и его смещение. Влияние изменения концентрации на смещение равновесия.

В четыре пробирки внесите по 5 капель разбавленных растворов $FeCl_3$ и NH_4CNS. Легким встряхиванием пробирок размешайте растворы и поставьте пробирки в штатив. В растворе имеет место обратимая реакция:

$$FeCl_3+3NH_4CNS \leftrightarrow Fe(CNS)_3+3NH_4Cl$$

Раствор $Fe(CNS)_3$ имеет красную окраску. По изменению интенсивности окраски можно судить об изменении концентрации $Fe(CNS)_3$, т.е. о смещении равновесия в ту или другую сторону.

В одну из пробирок добавьте 2–3 капли концентрированного раствора NH_4CNS, в другую 2–3 капли концентрированного раствора $FeCl_3$, в третью – несколько кристаллов NH_4Cl. Четвертую пробирку с раствором сохраните для сравнения. Растворы во всех пробирках размешайте энергичным встряхиванием и отметьте изменение интенсивности окраски в каждом случае, сравнив с раствором в контрольной пробирке.

Результаты представьте в виде таблицы:

№ пробирки	Что добавлено	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия
1 2 3			

Напишите выражение константы равновесия данного обратимого процесса. Сделайте вывод: в каком направлении смещается равновесие при увеличении концентрации исходных веществ? продуктов реакции? Согласуются ли полученные результаты с принципом Ле-Шателье?

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Средняя и мгновенная скорость реакции.
2. Факторы, влияющие на скорость химических реакций /в гомогенных и гетерогенных системах/.
3. Зависимость скорости реакции от концентрации. Закон действующих масс.
4. Константа скорости.
5. Зависимость скорости реакции от температуры.
6. Энергия активации.
7. Энергия активации каталитических реакций и сущность действия катализатора.
8. Обратимые и необратимые химические реакции.
9. Константа равновесия и ее расчет по стандартным изменениям энергии Гиббса.
10. Химическое равновесие. Закон химического равновесия /действующих масс/.
11. Определение смещения равновесия при изменении условий на основании принципа Ле-Шателье.
12. Как изменится скорость прямой реакции: $2NO+O_2 \leftrightarrow 2NO_2$
а/при увеличении концентрации NO в три раза?
б/при одновременном уменьшении концентрации NO и NO_2 в 2 раза?
13. Как изменится скорость реакции при повышении температуры от 30^0 до 80^0С, если температурный коэффициент j=3?
14. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30^0 скорость реакции возрастает в 15,6 раза?
15. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2SO_2+O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ составляли соответственно $[SO_2]$= 0,04 моль/л,

$[O_2]$=0,6моль/л, $[SO_3]$=0,02моль/л. вычислите константу равновесия и исходные концентрации оксида серы /IV/ и кислорода.

16. В каком направлении произойдет смещение равновесия систем:
а) $2SO_3 \leftrightarrow 2SO_2+O_2$ ΔH^0х.р= +192 кДж
б) $2CO \leftrightarrow CO_2+C$ ΔH^0х.р.= -171кДж
в) $COCl_2 \leftrightarrow CO+Cl_2$ ΔH^0х.р.= 113кДж
1 – при повышении температуры?
2 – при повышении давления?
3 – при понижении концентрации O_2, CO?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

Коровин Н.В. Общая химия: Учебник. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.: ил.

Коровин Н.В. Лабораторные работы по химии: Учеб. пособие для студ. вузов / Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова; Под ред. Н.В. Коровина. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 255 с.: ил.

Лучинский Г.П. Курс химии: Учебник для инженерно-технических (нехимических) вузов. М.: Высш. шк., 1985. – 416 с.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 458 с.: ил.

Фролов В.И., Курохтина Т.М., Дымова З.Н. и др. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов / Под ред. Н.Н. Павлова, В.И. Фролова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 304 с.: ил.

Дополнительная литература

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк.: Академия, 2001. – 743с.: ил.

Ахметов Н.С. и др. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учебное пособие / М.К. Азизова, Н.С. Ахметов, Л.И. Бадыгина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк.: Академия, 1999. – 368с.: ил.

Коржуков Н.Г. Неорганическая химия: Учебное пособие для студ. вузов / Под ред. Г.М. Курдюмова. – М.: МИСИС, 2001. – 367 с.

Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2000. – 527 с.

Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. канд. хим. наук В.А. Рабинович. – 27-е изд., стереотип. – СПб.: Химия, 1988. – 704 с.

Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов / Под ред. В.А. Рабинович, Х.М. Рубиной. – 26-е изд., стер. – Л.: Химия, 1988. – 272 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1. Энергетика химических реакций, определение теплоты (изменение энтальпии ΔH) реакции нейтрализации, гидратации или растворения 3
1. Теоретическая часть 3
2. Закон Гесса 5
3. Энтропия. Энергия Гиббса. Направление химического процесса... 7
4. Примеры решения задач 9
5. Экспериментальная часть 11
6. Определение теплоты гидратации соли 12
7. Определение теплоты растворения сульфата меди (безводный).... 12
8. Определение теплоты растворения кристаллогидрата сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 13
9. Вопросы для подготовки. Упражнения и задачи по теме 14

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. Скорость химических реакций, химическое равновесие 16
1. Теоретическая часть 16
2. Химическое равновесие 19
3. Экспериментальная часть 21
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 26

Федеральное агентство по образованию

Владивостокский государственный университет
экономики и сервиса

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Лабораторный практикум

Владивосток
Издательство ВГУЭС
2020

ББК 24

Лабораторный практикум по курсу химии «Общие свойства металлов и электрохимические процессы» составлен в соответствии с требованиями ГОС ВПО РФ.

Предназначен студентам 1 курса инженерно-технических и инженерно-экономических специальностей 230101, 201500, 201700, 071900, 060800.

Составитель: Т.К. Михальченко, канд. хим. наук, доцент каф. ЭПП.

Утверждена на заседании кафедры ЭПП.

Рекомендована к изданию УМК ИИБС ВГУЭС.

© Издательство Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, 2020
(1-е изд. 2003)

Посвящается
Валентине Ильиничне Шевченко,
канд. хим. наук, доценту

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемый практикум по общей химии составлен на основе программ для студентов инженерно-технических (нехимических) специальностей высших учебных заведений.

По своему содержанию охватывает лишь часть лабораторного практикума объемом 10 часов и предназначается главным образом для студентов 1 курса инженерно-технических специальностей. Он посвящен в основном общим свойствам металлов, их поведению в растворах кислот, солей и оснований, а также некоторым вопросам электрохимических процессов: гальваническим элементам, электролизу и отдельным случаям электрохимической коррозии металлов.

К каждой лабораторной работе даются краткие теоретические сведения, описание опытов и контрольные вопросы.

Теоретическая часть должна фиксировать внимание студентов на том учебном материале, который имеет непосредственное отношение к изучаемой теме, и обеспечивает обязательный минимум сведений для осознанного выполнения лабораторной работы.

Лабораторная работа

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.

Цель работы: изучить химические свойства металлов.

1. Реактивы и оборудование

1.1. Приборы: пробирки, спиртовки, держатели.

1.2. Кристаллические вещества: алюминий, цинк, свинец, железо, медь, олово.

1.3. Растворы: сульфат цинка 0,5н, хлорид алюминия 0,5н, сульфат меди 0,5н, хлорид железа (II) 0,5н, нитрат ртути 0,5н, нитрат серебра 0,5н, серная кислота концентрированная, соляная кислота концентрированная, азотная кислота концентрированная, серная кислота 2н, соляная кислота 2н, азотная кислота 2н, гидроксид натрия концентрированный.

2. Теоретическая часть

Основным химическим свойством металлов является способность их атомов отдавать свои валентные электроны и переходить в положительно заряженные ионы. Атомы типичных металлов никогда не принимают электроны, т.е. в окислительно-восстановительных реакциях выполняют только восстановительную функцию:

$Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ (процесс окисления, сам металл – восстановитель).

Восстановительная способность у атомов различных металлов проявляется далеко не в одинаковой степени. Количественно она характеризуется величиной ионизационного потенциала (или энергией ионизации), т.е. энергией, необходимой для отрыва от атома одного первого валентного электрона. Чем меньше этот потенциал, тем сильнее выражены металлические свойства элемента.

Химическое поведение металлов в растворах электролитов может быть охарактеризовано положением того или иного металла в ряду напряжений.

Характер взаимодействия металлов с кислотами определяется как местоположением металла в ряду напряжений, так и концентрацией кислоты. В частности, при взаимодействии металла с азотной кислотой продуктами восстановления могут быть $\overset{+4}{N}O_2$, $\overset{+3}{N}_2O_3$, $\overset{+2}{N}O$, $\overset{+1}{N}_2O$, $\overset{0}{N}_2$, $\overset{-3}{N}H_3$. Степень окисления азота в продуктах зависит от активности металла и от разбавления кислоты. Чем активнее металл и чем разбавленнее кислота, тем степень окисления азота будет меньше. В случае с серной кислотой продуктами восстановления могут быть водород (разбавленная кислота), $\overset{+4}{S}O_2$, $\overset{0}{S}$, $H_2\overset{-2}{S}$ (концентрированная кислота). Чем активнее металл, тем степень окисления серы будет меньше.

3. Экспериментальная часть

3.1. Ряд напряжений

Установите сравнительную активность некоторых металлов на основании ряда реакций вытеснения металлов из их солей другими металлами. Результаты наблюдений занесите в табл. 1, ставя знак + там, где реакция имеет место, и минус – где процесс не идет.

Таблица. 1

Результаты наблюдений за действием металлов на растворы солей

Металл	Ионы					
	Zn^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Hg^{2+}	Ag^{+}
Al^0			+			
Zn^0			+			
Pb^0						
Fe^0						
Cu^0						

На основании данной таблицы по количеству знаков + составьте из предложенных металлов ряд активности (напряжений) металлов и сравните ваш ряд активности с рядом напряжений в учебнике. Напишите по одному уравнению реакции для каждого металла (на выбор) в молекулярном и ионном виде. Составьте электронные схемы процессов окисления-восстановления.

Для закрепления материала по данной теме выполните нижеследующие задания.

Какие из указанных ниже реакций возможны? Написать уравнения в молекулярном и ионном виде. Рассчитать ЭДС этих реакций, используя нижеприведенные значения электродных потенциалов. В каком случае идет процесс активнее?

3.1.1. $AlCl_3 + Mg \rightarrow$

3.1.2. $Na_2SO_4 + Al \rightarrow$

3.1.3. $NiSO_4 + Fe \rightarrow$

3.1.4. $CdCl_2 + Cu \rightarrow$

3.1.5. $Al(NO_3)_3 + Cd \rightarrow$

3.1.6. $MnSO_4 + Al \rightarrow$

E^0=-1,75 E^0=-2,34 E^0=-2,71 E^0=-0,25 E^0=-1,05 E^0=-0,40

$Al^0 \mid Al^{3+}$ $Mg^0 \mid Mg^{2+}$ $Na^0 \mid Na^+$ $Ni^0 \mid Ni^{2+}$ $Mn^0 \mid Mn^{2+}$ $Cd^0 \mid Cd^{2+}$

E^0=-0,44 E^0=+0,3

$Fe^0 \mid Fe^{2+}$ $Cu^0 \mid Cu^{2+}$

3.2. Действие кислот на металлы

Возьмите следующие металлы: Al, Zn, Fe, Cu, Sn и с каждым из них проведите реакции взаимодействия с разбавленными и концентрированными кислотами: H_2SO_4, HNO_3, HCl .

Для этого в пробирку с 1–2мл. кислоты осторожно опускают металл. Там, где реакция не идет или идет медленно, пробирку осторожно нагрейте. Что наблюдаете?

Результаты опытов занесите в табл. 2, отметив в соответствующей клетке характерные продукты восстановления. Там, где реакция не идет, поставьте в клетке минус.

Таблица.3.2

Результаты опытов по взаимодействию металлов с кислотами

Металл	H_2SO_4		HNO_3		HCl	
	Конц.	Разб.	Конц.	Разб.	Конц.	Разб.
Zn						
Fe						
Cu						
Al						
Sn						

Составьте ионно-электронные схемы проделанных реакций:

3.2.1. $Zn + H_2SO_4(конц) \rightarrow$

3.2.2. $Fe + H_2SO_4(разб) \rightarrow$

3.2.3. $Al + HNO_3(разб) \rightarrow$

3.2.4. $Cu + HNO_3(конц) \rightarrow$

3.2.5. $Zn + HCl(конц) \rightarrow$

3.2.6. $Al + HCl(разб) \rightarrow$

3.2.7. $Sn + HNO_3(разб) \rightarrow$

3.2.8. $Sn + HNO_3(конц) \rightarrow$

3.3. Действие щелочей на металлы

Возьмите следующие металлы: Al, Fe, Zn, Sn, Pb, Cu и с каждым из них проделайте реакцию с концентрированным раствором щелочи (едкий натр). Для этого в пробирку с 1–2 мл. щелочи осторожно опустите металл. Если реакция не идет, то слегка подогрейте. Установите, какие из предложенных металлов взаимодействуют со щелочами. Напишите уравнения реакций.

4. Контрольные вопросы

4.1. Охарактеризовать основные соединения металлов: оксиды, сульфиды, нитриды, гидроксиды, галиды.

4.2. Каковы взаимодействия металлов с кислотами и щелочами?

4.3. Что такое ионизационный потенциал? Что он характеризует? Как изменяются ионизационные потенциалы по группам и периодам? Какие элементы в периодической системе обладают низкими значениями ионизационных потенциалов?

4.4. Что такое ряд напряжений металлов? Его происхождение и выводы из него.

Лабораторная работа

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Цель работы: ознакомиться с работой гальванических элементов, их устройством, измерением Э.Д.С., овладеть навыком расчета Э.Д.С. гальванического элемента.

1. Реактивы и оборудование

1.1. Приборы: детали для сборки гальванического элемента, микро-стаканчики, подставка для прибора, электролитный мостик, медная пластинка, цинковая пластина, никелевая пластинка, алюминиевая пластинка.

1.2. Реактивы: сульфат цинка 0,5М, 1М, 2М, сульфат меди 0,01М, 0,1М, 1М, сульфат никеля 1М, сульфат алюминия 1М, серная кислота 1М, агар-агар, насыщенный раствор KCl в смеси с агар-агаром.

2.Теоретическая часть

Гальванические элементы – это прежде всего преобразователи химической энергии в электрическую. В них за счет окислительно-восстановительных реакций вырабатывается электрический ток. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух гальванических полуэлементов, соединенных в единую систему. Гальваническим полуэлементом называется система, состоящая из металла, погруженного в раствор своей соли. В гальваническом элементе различают внешнюю и внутреннюю цепи. Внешняя цепь – это проволока, соединяющая пластины металлов, по которой движутся электроны от минуса к плюсу. Внутренняя – это растворы электролитов, разделенные между собой пористой перегородкой или электролитным мостиком, который препятствует перемешиванию растворов, но пропускает ионы и молекулы растворителя. Иногда связь между электролитами осуществляется с помощью электролитного мостика. Необходимым условием работы любого гальванического элемента является наличие разности потенциалов его электродов, называемой электродвижущей силой гальванического элемента (Э.Д.С.). В гальваническом элементе анодом всегда служит электрод с более отрицательным или менее положительным значением электродного потенциала, катодом – электрод с менее отрицательным или более положительным значением электродного потенциала.

Если, например, из окислительно-восстановительных систем $Fe^0 \mid Fe^{2+}$ и $Ni^0 \mid Ni^{2+}$ составить электрическую цепь, т.е. железную

и никелевую пластинки погрузить соответственно в растворы их солей $FeSO_4$ и $NiSO_4$, соединив внешней цепью (проволокой), то получим гальванический элемент, который схематически изображается следующим образом:

$$^{-}\,анод\ Fe^0 \mid FeSO_4 \| NiSO_4 \mid Ni^0\ катод\ ^{+}.$$

В данном примере анодом является железная пара, $E^0{}_{Fe^0 \mid Fe^{2+}} = -0{,}44$в, катодом никелевая пара, $E^0{}_{Ni^0 \mid Ni^{2+}} = -0{,}25$в. На аноде всегда идет процесс окисления, на катоде – процесс восстановления.

Процессы, происходящие на электродах в железно-никелевом гальваническом элементе:

На аноде $Fe^0 - 2e = Fe^{2+}$ (окисление)
(восстановитель)

на катоде $Ni^{2+} + 2e = Ni^0$ (восстановление)
(окислитель)

$Fe^0 + Ni^{2+} = Fe^{2+} + Ni^0$

Э.Д.С. гальванического элемента рассчитывается как разность электродных потенциалов:

Э.Д.С. = Е окислителя – Е восстановителя
(катод) (анод)

Электродный потенциал зависит не только от природы материала, но и от концентрации ионов металла в растворе. Это зависимость математически выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0{,}058}{n} LgC,$$

где Е – электродный потенциал;

E^0 – нормальный электродный потенциал (измеренный в стандартных условиях);

С – концентрация ионов металла в растворе моль/литр;

n – число электронов, которое теряет металл, превращаясь в ион.

3. Экспериментальная часть

3.1. Изготовление медно-цинкового гальванического элемента

В стакан налейте 1М раствора сульфата цинка ($\frac{1}{2}$ его объема) и опустите в него цинковый электрод. В другой стакан налейте столько же

раствора сульфата меди той же концентрации и опустите медный электрод. Соедините растворы обоих стаканов U–образной трубкой, наполненной агар-агаром. Полюсы гальванического элемента присоедините к гальванометру. Что наблюдаете? Как можно объяснить возникновение электрического тока в цепи? Какой из полюсов заряжен отрицательно и почему? Вычислите Э.Д.О. гальванического элемента. Аналогичные опыты проделайте с гальваническими элементами, выраженными схемами: $Al^0 \mid Al_2(SO_4)_3 \| CuSO_4 \mid Cu^0$

$Zn^0 \mid ZnSO_4 \| NiSO_4 \mid Ni^0$

Вычислите Э.Д.С. данных гальванических элементов. Напишите процессы, протекающие на электродах, и суммарные уравнения окислительно-восстановительных реакций, за счет которых работают данные гальванические элементы.

3.2. Гальванический элемент с водородной деполяризацией

Для этого опыта соберите гальванический элемент, выраженный схемой:

$$Zn^0 \mid ZnSO_4 \| H_2SO_4 \mid H^0{}_2Cu^0 .$$

В один стакан налейте (до $\frac{1}{2}$ его объема) 1М раствор сульфата цинка, а в другой – такой же объем 1М раствора серной кислоты. Оба раствора соедините электролитным мостиком, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром. В стакан с раствором сульфата цинка поместите цинковую пластинку, а в другой – медную. Заметьте по гальванометру направление тока. Подсчитайте теоретическую величину Э.Д.С. элемента, имея в виду, что катодом является водородный электрод.

3.3. Влияние концентрации электролита на напряжение электрохимического элемента

В один стакан налейте 1М раствора сульфата меди, в другой – 1М раствора сульфата цинка. Оба раствора в стаканах соедините электролитным мостиком, заполненным агар-агаром. В стакан с раствором сульфата меди поместите медную пластинку, а в стакан с раствором сульфата цинка – цинковую. Замкните цепь и напишите, какое напряжение тока покажет гальванометр. Выразите процессы, протекающие на

электродах. Составьте тот же гальванический элемент, используя 0,1М, 0,01М растворы сульфата меди. Что при этом наблюдаете? Запишите показания гальванометра, сопоставляя с предыдущим показанием. Сделайте вывод о влиянии концентрации электролита на Э.Д.С. элемента.

3.4. Концентрационный гальванический элемент

Соберите гальванический элемент из цинковой пластинки, погруженной в 2М раствор сульфата цинка, и из цинковой пластинки, погруженной в 0,05М раствор сульфата цинка. Напишите уравнения химической реакции, идущей в элементе при его работе. Вычислите Э.Д.С. данного гальванического элемента.

4. Контрольные вопросы и задания

4.1. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, в другом – анодом. Написать уравнения процессов, протекающих на никелевом электроде во время работы элементов в первом и во втором случаях.

4.2. Дать схему гальванического элемента, составленного из магниевой и железной пластинок, опущенных в растворы их солей. Написать уравнения катодного и анодного процессов за время работы элементов и вычислить Э.Д.С. элементов при использовании 1М растворов солей.

4.3. Вычислить Э.Д.С. гальванического элемента, составленного из цинковой и серебряной пластинок, опущенных соответственно в 1М растворы их солей.

4.4. Что называется концентрационным гальваническим элементом?

4.5. Определить Э.Д.С. гальванического элемента, состоящего из никелевого электрода, погруженного в 0,5М раствор сульфата никеля.

4.6. Что такое деполяризация?

4.7. Какие вещества являются катодными деполяризаторами?

Лабораторная работа

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы: изучить процесс электрохимической коррозии металлов и ознакомиться с некоторыми методами борьбы с ней.

1. Реактивы и оборудование

1.1. Приборы: пробирки, наждачная бумага, фильтровальная бумага.

1.2. Кристаллические вещества: гвозди железные, алюминиевая проволока, оцинкованное железо, луженое железо, цинк, железо, алюминий, хлорид натрия кристаллический.

1.3. Растворы: сульфат меди 0,5н, нитрат ртути 0,5н, хлорид меди 0,5н, хлорид натрия 3%, гидроксид натрия 2н, серная кислота 2н, азотная кислота концентрированная, соляная кислота 1н, 0,3н, 0,02н, гексоцианоферрат (III) калия 0,5н, анилин, йодид калия 0,5н.

2. Теоретическая часть

Всякий процесс химического разрушения металла под действием окружающей среды называется коррозией. Различают два вида коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия – это разрушение металла окислением его в окружающей среде без возникновения в системе электрического тока. К ней относится, например, газовая коррозия, коррозия в воздухе, когда металл подвергается воздействию различных газов (CO_2, SO_2 и др.). В этом случае на поверхности металла образуются соответствующие соединения: оксиды, сернистые соединения, основные соли угольной кислоты и др., которые не редко покрывают поверхность плотным слоем, защищающим металл от дальнейшего окисления этими же веществами.

Электрохимическая коррозия (наиболее распространенный вид коррозии) – это разрушение металла в среде электролита с возникновением в системе электрического тока. Возникновение последнего обусловлено образованием на поверхности корродирующего металла микрогальванических элементов. Известно, что действие гальванического элемента сопровождается растворением анода и восстановительным процессом на катоде. Следовательно, при электрохимической коррозии на поверхности металла образуются некоторые участки, служащие анодом гальванического элемента и, таким образом, подвергающиеся разрушению. Причины возникновения электрохимической коррозии могут быть различными. К ним относятся, например, наличие в основном металле примесей другого, соприкосновение двух различных металлов, неоднородности на поверхности металла, дифференциальная аэрация и т.д., но обязательным условием этого типа коррозии является наличие в

системе электролита. Во всех случаях анодом является металл или участок его поверхности с более отрицательным электродным потенциалом. Например, если в электролите (HCL) соприкасаются друг с другом железная и медная пластинки, то анодом служит железо (E^0=-0,44в), катодом – медь (E^0=+0,34в.). Процесс на аноде выражается: $Fe^0 - 2\bar{e} = Fe^{2+}$ (окисление), на катоде (на поверхности меди): $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ (восстановление). Если среда нейтральная (например H_2O), то при том же анодном процессе, катодный – протекает следующим образом: $2H_2O + O_2 + 4\bar{e} = 4OH^-$, т.е. окислителем являются не ионы водорода, а молекулы кислорода, растворенного в воде.

2.1. Защита от коррозии

Разнообразные приемы защиты от коррозии разделяют на три основных вида: электрохимическая защита, нанесение покрытий и внесение в коррозионную среду веществ, замедляющих коррозию, ингибиторов. При электрохимической защите металл соединяют или с отрицательным полюсом внешнего источника тока (электрозащита), или с более электроотрицательным металлом (протектором). Принцип действия в обоих случаях одинаков: защищаемый металл получает электроны, становясь катодом по отношению к электролиту и, следовательно, не должен корродировать. Метод применим только в хорошо проводящей среде, но не в атмосферных условиях. Нанесение покрытий преследует цель: оградить поверхность металла от действия агрессивной среды. Покрытия могут быть как металлические (хромирование, никелирование, лужение), так и неметаллические (лаки, краски, эмали и т.д.). Вещества, вводимые в среду для замедления коррозии (ингибиторы), по своему химическому составу относятся к различным классам химических соединений, например, к альдегидам, аминопроизводным и др. Сильными замедлителями коррозии стали в воде являются хроматы, нитриты, нитраты, фосфаты щелочных металлов. Эти вещества получили название пассиваторов, их иногда называют также ингибиторами.

3. Экспериментальная часть

3.1. Определение относительной скорости коррозии железа при контакте с различными металлами

Возьмите 4 одинаковых железных гвоздя, один из них покройте медью, другой – ртутью. Для этого хорошо очистите их наждачной бумагой и опустите на 2–3 минуты в растворы солей меди и ртути. Гвозди выньте из растворов и ополосните водой.

К третьему гвоздю прикрепите кусочек цинковой пластинки (или возьмите такой же по величине кусочек оцинкованного железа). Четвертый – оставьте без изменения для контроля. Затем опустите все 4 гвоздя

в пробирки, содержащие приблизительно по 3 мл. 0,02н раствора соляной кислоты. Наблюдайте за скоростью растворения железа во всех пробирках. Через 5 минут выньте проволоки и добавьте к растворам по 2–3 капли реактива на присутствие ионов Fe^{2+} – $K_3[Fe(CN)_6]$. Хорошо перемешайте и по интенсивности окраски сделайте вывод о количестве растворившегося железа и о влиянии металлов меди, ртути и цинка на скорость растворения железа. Составьте схемы действия образовавшихся гальванических пар.

3.2. Активаторы коррозии. Влияние на коррозию иона хлора

В две пробирки порознь налейте по 3 мл. раствора сульфата и хлорида меди ($CuSO_4, CuCl_2$) и погрузите в них одинаковые кусочки алюминиевой фольги. Через некоторое время наблюдайте выделение на поверхности одной из пластинок слоя металлической меди. Отметьте, в какой? Затем в пробирку с раствором сульфата меди добавьте несколько кристалликов хлорида натрия и наблюдайте, какие произошли изменения. Дайте объяснения проделанным опытам.

3.3. Значение защитных пленок в процессе коррозии на примере алюминия

Две проволоки алюминия погрузите на минуту в раствор едкого натра, затем промойте водой и высушите между листами фильтровальной бумаги. Одну из очищенных проволок поместите на 1–2 минуты в пробирку с раствором нитрата ртути, другую оставьте для сравнения. Выньте проволоку, промойте водой и наблюдайте за изменением поверхности алюминия на воздухе. Составьте уравнение реакции взаимодействия алюминия с нитратом ртути. Сопоставьте с поверхностью другой проволоки. Какое вещество образуется на поверхности алюминия, обработанного в растворе нитрата ртути?

Обе проволоки одновременно погрузите в две пробирки с водой: происходит ли выделение газа (какого?) и в какой пробирке. Объясните наблюдаемые явления, напишите реакцию взаимодействия алюминия с водой в молекулярном и ионном виде.

3.4. Защитные свойства металлических покрытий

В две пробирки налейте по 3–4 мл. 0,3н раствора соляной кислоты и прибавьте по 2–3 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ – реактива на ионы Fe^{2+}. Затем в одну пробирку опустите пластинку оцинкованного железа, в другую – луженого. В какой пробирке наблюдается более интенсивное окрашивание? Объясните процессы, протекающие в пробирках, составьте схему действующих гальванических элементов.

3.5. Протекторная защита

В стакан с разбавленной уксусной кислотой (0,2–0,4н), к которой прибавлено несколько капель раствора KJ, поместите цинковую и свинцовую пластинки в контакте друг с другом через электропровод. Другую пластинку свинца для сравнения опустите во вторую пробирку с тем же раствором. В каком сосуде скорее появится желтое окрашивание (образование PbJ_2 желто-золотистого цвета)? Составьте схему действия гальванопары. Объясните результаты опыта.

3.6. Электрозащита

В небольшой стакан налейте 3%-й раствор хлорида натрия, добавьте к нему 2–3 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и опустите до половины две железные проволоки. Отметьте, что наблюдаете у поверхности обеих проволок? Затем присоедините обе проволоки к источнику постоянного тока (аккумулятор). Какие изменения наблюдаете в растворе у поверхности обеих проволок? Объясните результаты наблюдений.

3.7. Действие ингибиторов

Налейте в три пробирки по 2–3 мл. 1н раствора соляной кислоты. В одну из них поместите кусочек цинка, во вторую – кусочек железа, в третью – алюминия. Если в какой-либо из пробирок реакция протекает медленно, слегка нагрейте ее. Когда выделение водорода станет интенсивным, прибавьте в каждую пробирку по 3–4 капли ингибитора анилина или уротропина. Какой наблюдается эффект? Во всех ли случаях анилин или уротропин является эффективным ингибитором?

3.8. Пассивирование металлов

Хорошо очистите наждаком два стальных гвоздя. Налейте в пробирку до 1/3 объема концентрированной азотной кислоты и поместите в нее гвозди на 2–3 минуты. Выньте щипцами гвоздь из пробирки, промойте его водой из под крана и опустите в стакан с разбавленной серной кислотой. Для сравнения в тот же стакан поместите второй гвоздь (непассивированный). На каком образце выделяется водород и почему?

4. Контрольные вопросы

4.1. Что такое коррозия? Какие виды коррозии вы знаете?

4.2. Как будет протекать в кислой среде коррозия железа: а) покрытого медью; б) покрытого марганцем? Ответ мотивируйте.

4.3. Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?

4.4. Какие покрытия называются анодными, катодными?

4.5. В каком случае коррозия железа будет происходить быстрее: в случае луженого железа или оцинкованного? Приведите схему работы микрогальванопар.

Лабораторная работа

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Цель работы: провести электролиз ряда водных растворов солей, изучить влияние природы электролита и материала электродов на протекание процесса.

1. Реактивы и оборудование

1.1. Оборудование: электролизер (U – образная трубка), электроды графитовые и медные, батарея, наждачная бумага.

1.2. Растворы: сульфат натрия, хлорид натрия, хлорид меди, йодид меди, йодид калия, серная кислота, хлорид титана.

2. Теоретическая часть

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

В процессе электролиза протекают электрохимические процессы, состоящие в обмене электронами между электродом и ионами (молекулами) раствора или расплава.

На катоде – отрицательном электроде – идут процессы восстановления.

Например:

$$Me^{n+} + 2\bar{e} \rightarrow Me^0 \ (Me - Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, др.) \qquad (2.1)$$

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \ (Me^{n+} - Na^+, K^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, др.) \qquad (2.2)$$

На аноде – процессы окисления:
(Г – галогенид – ион)

$$2\Gamma^- - 2\bar{e} = \Gamma_2 \qquad (2.3)$$

$$S^{2-} - 2\bar{e} = S^0 \qquad (2.4)$$

$$2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+ \qquad (2.5)$$

$$Cu - 2\bar{e} = Cu^{2+} \qquad (2.6)$$

На электродные процессы оказывают большое влияние природа электролита, его концентрация, материал электрода, плотность тока.

Разряд ионов металла на катоде определяется положением металла в ряду стандартных электродных потенциалов (т.е. значением стандартного электродного потенциала, E^0).

Чем меньше (отрицательнее) величина потенциала, тем труднее ион разряжается. При электролизе водных растворов солей активных металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов до алюминия включительно, на катоде восстанавливается вода (E^0=-0,83в). При этом выделяется газ водород (процесс 2.2). При электролизе водных растворов солей цинка, железа, никеля восстанавливаются ионы соответствующих металлов (2.1).

При использовании инертных (нерастворимых) электродов (уголь, графит, платина) на аноде происходит окисление анионов, молекул растворa. Если анион соли бескислородный, то он разряжается на аноде (2.3, 2.4), если кислородосодержащий, то разрежается вода (E^0=+1,23в) (2.5).

На активном растворимом аноде (медь, цинк, никель) происходит не разряд ионов, а растворение металла, т.е. переход ионов металла (анода) в раствор (2.6).

Схема окислительно-восстановительного процесса, протекающего при электролизе, получается суммированием схем анодного и катодного процессов.

Массу вещества, получаемого при электролизе, определяют по законам Фарадея.

3. Экспериментальная часть

3.1. Опыты по электролизу проводят в полумикроэлектролизере

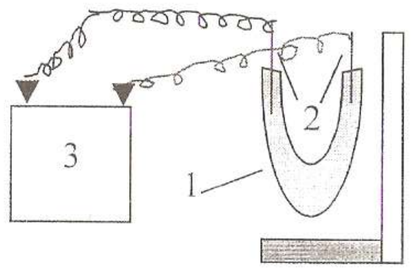


Рис. 2.1. Полумикроэлектролизер:
1. – U-образная трубка; 2. – Электроды; 3. – Батарея

Во всех опытах электролизер заполняют раствором электролита на 2/3 своего объема. Электролизер и электроды перед каждым опытом тщательно промывают дистиллированной водой. Пробки в электролизере вставляют не плотно.

3.2. Электролиз водных растворов с нерастворимым анодом

3.2.1. Электролиз раствора сульфата натрия

Заполните электролизер раствором сульфата натрия, добавьте несколько капель фенолфталеина, опустите графитовые электроды, соедините их с полюсами батареи. Через некоторое время наблюдается появление малинового окрашивания у одного из электродов.

Объясните наблюдаемое явление. Составьте схемы электродных процессов.

3.2.2. Электролиз раствора хлорида натрия

Заполните электролизер раствором хлорида натрия, добавьте несколько капель фенолфталеина, опустите графитовые электроды, соедините их с полюсами батареи.

Через некоторое время наблюдается выделение газообразных веществ на аноде и катоде.

Составьте схему электролиза. Какие газы выделяются в процессе электролиза? У какого электрода наблюдается малиновое окрашивание? Почему?

3.2.3. Электролиз хлорида меди

Заполните электролизер раствором хлорида меди, опустите графитовые электроды, соедините их с полюсами батареи. Составьте схему электролиза. Какие продукты получаются на аноде и катоде?

3.2.4. Электролиз раствора йодида калия

Заполните электролизер раствором йодида калия, добавьте несколько капель фенолфталеина, опустите графитовые электроды, соедините их полюсами батареи.

Обратите внимание на изменение окраски у анода и катода. Составьте схемы электродных процессов.

3.2.5. Электролиз водного раствора хлорида титана

Заполните электролизер раствором соли титана (IV), опустите графитовые электроды, соедините их с источниками постоянного тока. Наблюдайте в одном колене электролизера окрашивание раствора в фиолетовый цвет характерный для иона Ti^{3+}.

Составьте схемы электродных процессов. Почему ионы Ti (IV) при электролизе не восстанавливаются до элементарного титана?

3.3. Электролиз раствора с растворимым анодом

3.3.1. Электролиз водного раствора серной кислоты с медным анодом

Заполните электролизер серной кислотой, опустите графитовый и медный электроды, присоедините их к полюсам батареи (медный к положительному полюсу).

Что наблюдаете? Какие процессы происходят на электродах? Составьте схемы электродных процессов. С какой целью в технике используется электролиз с растворимым анодом?

4. Контрольные вопросы.

4.1. В какой последовательности будут востанавливаться катионы при электролизе смеси следующего состава: $Fe^{2+}, Pb^{2+}, Hq^{2+}, Mn^{2+}$ при одинаковой малярной концентрации соответствующих солей в растворе?

4.2. Изменится ли количественное содержание каждой из указанных солей в растворе при электролизе водных растворов: а) NaCl и KBr; б) K_2CO_3 и $AlCl_3$; в) $CuSO_4$ и $AgNO_3$? Ответ обоснуйте.

4.3. Какие процессы протекают при электролизе водного раствора хлорида никеля: а) если анод никелевый; в) если анод угольный?

4.4. Какие продукты получаются при электролизе водных растворов: а) $BaCl_2$; б) $NaBr$; в) $ZnSO_4$; г) $Pb(NO_3)_2$, если анод угольный?

4.5. Какое количество (в граммах) Ag, Cu, Zn выделится при электролизе соответствующих солей, если через раствор пропустить количество электричества в 1F?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная:

Коровин Н.В. Общая химия: Учебник. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.: ил.

Коровин Н.В. Лабораторные работы по химии: Учебное пособие для студ. вузов / Н.В.Коровин, Э.И.Мингулина, Н.Г.Рыжова; Под ред. Н.В.Коровина. - 3-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2001.- 255 с.: ил.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 458 с.: ил.

Фролов В.И., Курохтина Т.М., Дымова З.Н. и др. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов /Под ред. Н.Н. Павлова, В.И. Фролова.– 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Дрофа, 2002. – 304 с.: ил.

Лучинский Г.П. Курс химии: Учебник для инженерно-технических (нехимических) вузов / Г.П.Лучинский. - М.: Высш. шк., 1985. – 416 с.

Дополнительная:

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С.Ахметов. - 4-е изд., испр. - М.: Высш. шк.: Академия, 2001. – 743 с. : ил.

Ахметов, Н.С. и др. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учебное пособие / М.К.Азизова, Н.С.Ахметов, Л.И.Бадыгина. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк.: Академия, 1999. – 368 с.: ил.

Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л.Глинка; Под ред. канд. хим. наук В.А. Рабинович. - 27-е изд., стереотип. - СПб.: Химия, 1988. – 704 с.

Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов / Н.Л.Глинка; Под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной. - 26-е изд., стер. - Л.: Химия, 1988. – 272 с.