Лабораторная работа №1
Основные классы неорганических соединений и их номенклатура

Цель работы: ознакомиться с классификацией и принципами номенклатуры неорганических соединений; изучить их основные химические свойства.

1.1. Вопросы для подготовки к собеседованию

1.1.1 Что такое простое вещество, сложное вещество?

1.1.2 Что такое металл, неметалл?

1.1.3 Что такое степень окисления?

1.1.4 Генетическая связь между классами неорганических соединений.

1.1.5 Понятие оксида. Классификация и свойства оксидов.

1.1.6 Понятие гидроксидов. Классификация гидроксидов.

а) химические свойства оснований

б) химические свойства кислот

в) химические свойства амфотерных гидроксидов.

1.1.7 Понятие соли. Классификация и способы получения солей.

1.1.8 Номенклатура неорганических соединений.

1.2. Теоретическая часть

1.1.2. Основные положения

Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий нас мир со всем богатством его форм и явлений.

Каждый отдельный вид материи, обладающий при данных условиях определенными физическими свойствами, называют *веществом*. Все известные вещества делятся на *простые и сложные*. Молекулы простых веществ состоят из атомов одного элемента. В состав молекулы сложного вещества входят атомы двух и более химических элементов.

Чтобы правильно писать формулы соединений и дать им соответствующее название необходимо знать понятие *степень окисления* и уметь ее определять. *Степень окисления – это условный электрический заряд атома в соединении, который приписывается ему, при допущении, что молекула состоит из ионов*.

Для определения степени окисления необходимо придерживаться следующих правил, которые расположены в порядке убывания «старшинства». Если два правила вступают в противоречие между собой, то действует более старшее правило, в данном случае имеющее меньший номер.

1. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в молекулу равна нулю, а в состав сложного иона – заряду этого иона;
2. В сложных веществах степень окисления атомов металлов положительна.

2.1. В сложных веществах степень окисления атомов элементов главной подгруппы I группы Периодической системы равна (+1).

2.2. В сложных веществах степень окисления атомов элементов главной подгруппы I I группы Периодической системы равна (+2).

3. В сложных веществах фтор проявляет степень окисления равную (–1).

4. В сложных веществах водород проявляет степень окисления равную (+1).

5. В сложных веществах кислород проявляет степень окисления равную (–2).

Пример 1.1. Определить степень окисления элементов в следующих соединениях: H_2; O_3; OF_2; BaH_2; K_2O; K_2O_2; KO_2; $Ca_3(PO_4)_2$; $Cr_2O_7^{2-}$.

Решение: водород (H_2) и озон (O_3) молекулы простых веществ и согласно правилу 1 сумма степеней окисления равна нулю, откуда следует, что степень окисления водорода и кислорода имеют степень окисления равную нулю.

Полезно запомнить, что *степень окисления атомов в простых веществах равна нулю*.

Фторид кислорода (OF_2), согласно более старшему правилу 3 фтор имеет степень окисления (– 1), тогда, чтобы суммарная степень окисления была равна нулю, кислород должен иметь степень окисления (+ 2)*. Кстати, это единственное соединение, где кислород имеет положительную степень окисления.

---

* Суммарная степень окисления двух атомов фтора равна (-2).

Гидрид бария, согласно более старшему правилу 2.2 степень окислении бария равна (+2), тогда степень окисления водорода равна (–1).

Кислородные соединения калия: в соответствии с правилом 2 (точнее 2.1) калий имеет степень окисления (+1), тогда кислород соответственно имеет степень окисления (–2),(–1) и (–1/2). Соединения называются соответственно оксид, пероксид и надпероксид калия.

Фосфат кальция, в соответствии с правилом 1 можно составить уравнение:

$$3 \cdot CO_{Ca} + 2(CO_P + 4 \cdot CO_O) = 0,$$

где CO_i – степень окисления i-того атома.

Из правил 2.2 и 4 следует, что степень окисления кальция равна (+2), а кислорода (–2), тогда:

$$3 \cdot 2 + 2(CO_P + 4 \cdot (-2)) = 0,$$

откуда CO_P равна (+5).

Аналогично поступаем с ионом бихромата:

$$2 \cdot CO_{Cr} + 7 \cdot CO_O = -2. \quad 2 \cdot CO_{Cr} + 7 \cdot (-2) = -2,$$

откуда CO_{Cr} равна (+6)

Простое вещество

Металлы
(Cu, K, Pb, Na, Fe)

Неметаллы
(O_2, S, Ar, P, As)

Бинарные соединения (NaH, RbCl, Mg_2Si, CaC_2, CuO)

$+ O_2$

Оксиды $Э_2O_X$

основные
(K_2O, CaO, Fe_2O_3, CrO)

амфотерные
(Zn O, Al_2O_3, Cr_2O_3)

кислотные
(CO_2, SO_3, CrO_3)

$+ H_2O$

гидроксиды

основания
$Me(OH)_Y$
(KOH, $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_2$)

амфолиты
$Me(OH)_X$($Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$,$Cr(OH)_3$)

кислоты HAn
(H_2SO_4, H_2CO_3, H_2CrO_4)

соли Kat_xAn_y

a) средние $NaCl$, $CaCO_3$, Na_2ZnO_2
b) кислые $Ca(HCO_3)_2$, $KHSO_4$, NaH_2PO_4
c) основные $CaOHCl$, $(Al(OH)_2)_2SO_4$, $CrOHCl_2$
d) смешанные $CaClClO$
e) двойные $KAl(SO_4)_2$
f) комплексные $Na[Al(OH)_4]$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $K_2[Fe(CN)_6]$

1.2.3 Оксиды

Название оксидов образуется из корня латинского названия кислорода с окончанием “ид” (*оксид*) и русского названия элемента в родительном падеже. Например: Al_2O_3 – оксид алюминия. При необходимости указывается валентность элемента: FeO – оксид железа (II), Fe_2O_3 – оксид железа (III), CO – оксид углерода (II), CO_2 – оксид углерода (IV), для последних двух оксидов используются и тривиальные (общепринятые) названия: соответственно угарный и углекислый газ.

Оксиды можно получить:

1. Реакцией горения элемента в атмосфере кислорода:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$
$$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$$

2. Реакция горения сложного вещества в атмосфере кислорода:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

3. Реакцией разложения сложного вещества:

$$2Fe(OH)_3 \overset{t}{=} Fe_2O_3 + 3H_2O$$

$$CaCO_3 \overset{t}{=} CaO + CO_2$$

По химическим свойствам оксиды делятся на *солеобразующие* и *несолеобразующие* (безразличные).

Примерами несолеобразующих оксидов являются CO, SiO, и др.

Солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называют оксиды, образующие соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. Основным оксидам отвечают основания. Например, оксиду калия K_2O отвечает основание гидроксид калия KOH; оксиду меди (II) CuO – гидроксид меди (II) $Cu(OH)_2$.

Основные оксиды реагируют с кислотами и кислотными оксилдами:

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$$

$$Na_2O + CO_2 = Na_2\,CO_3$$

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов растворяются в воде с образованием растворимых гидроксидов.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$K_2O + H_2O = 2KOH$$

Оксиды всех остальных металлов в воде не растворяются и соответствующие им гидроксиды получают косвенным путем.

Кислотными называют оксиды, образующие соли при взаимодействии с основаниями или основными оксидами. Присоединяя прямо или косвенно воду,

кислотные оксиды образуют кислоты. Например: оксид серы (VI) SO_3 – серную кислоту H_2SO_4; оксид углерода (IV) CO_2 – угольную кислоту H_2CO_3:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Кислотные оксиды реагируют с основными оксидами и основаниями:

$$Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4$$

$$SO_3 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$$

Амфотерными называют оксиды, которые образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями.

$$ZnO + 2NaOH \overset{t}{=} Na_2ZnO_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями. К ним относятся оксид азота (I) N_2O, оксид азота (II) NO и т.д.

1.2.4 Основания

Согласно теории электролитической диссоциации к основаниям относятся вещества, способные диссоциировать в водном растворе с образованием гидроксид-ионов (OH^-). Название оснований образуется из слова “гидроксид” и русского названия элемента в родительном падеже, после которого, в случае необходимости, римскими цифрами в скобках указывается валентность элемента. Например: LiOH – гидроксид лития, $Fe(OH)_2$ – гидроксид железа (II), $Fe(OH)_3$ – гидроксид железа (III).

Методы получения оснований

1. Взаимодействие активных металлов с водой:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

2. Взаимодействие оксидов активных металлов с водой:

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$$

3. Взаимодействие водных растворов щелочей с солями:

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

Основания делятся по растворимости и силе. Растворимые в воде основания называются *щелочами*. К щелочным относятся гидроксиды щелочных металлов (металлы I группы главной подгруппы периодической системы - Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra). Щелочи относятся к сильным электролитам, т.к. степень их диссоциации на ионы близка к единице ($\alpha \approx 1$). Гидроксиды всех остальных металлов в воде практически не растворяются. Диссоциация многовалентных гидроксидов металлов происходит ступенчато. Причем диссоциация по первой ступени протекает более полно, чем по второй и т.д.(**почему?** Дайте объяснение.).

$$Al(OH)_3 \;\square\; Al(OH)_2^+ + OH^-$$

$$Al(OH)_2^+ \leftrightarrows AlOH^{2+} + OH^-$$

$$AlOH^{2+} \leftrightarrows Al^{3+} + OH^-$$

Номенклатура ионов, получающихся при диссоциации основания, строится следующим образом:

приставка, обозначающая сколько гидроксильных групп осталось после диссоциации, добавляется **гидроксо-ион** и русское название металла:

$Al(OH)_2^+$ – дигидроксо-ион алюминия,

$AlOH^{2+}$ – гидроксо-ион алюминия,

Al^{3+} – ион алюминия.

Водные растворы оснований обладают общими свойствами, обусловленные наличием общего иона – гидроксо-аниона OH^-. Характерным свойством всех оснований является их способность взаимодействовать с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами с образованием солей.

7

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$$

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

$$2NaOH + ZnO \overset{t}{=} Na_2ZnO_2 + H_2O$$

Щелочи могут взаимодействовать с растворами солей с образованием нерастворимых оснований.

$$NiCl_2 + 2KOH = Ni(OH)_2\downarrow + 2KCl$$

1.2.5 Кислоты

Важный класс неорганических соединений, выделяемый по функциональным признакам, составляют *кислоты*. С позиции теории электролитической диссоциации к кислотам относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием ионов водорода.

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Различают кислоты по их силе, основности и наличию атома кислорода в молекуле кислоты. Сила кислоты зависит от степени ее диссоциации в водных растворах: сильные кислоты – HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 и др.; слабые кислоты – H_2S, HNO_2, H_2CO_3 и др. Основность кислоты определяется числом атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться на металл с образованием соли. Различают одноосновные кислоты

(HCl, HNO_3, HNO_2), двухосновные (H_2CO_3, H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4, H_3BO_3) и т.д. По наличию кислорода в составе молекулы кислоты делятся на кислородсодержащие и (HNO_3, H_2CO_3) и бескислородные (HCl, H_2S).

Названия кислот производят от элемента, образующего кислоту.

В случае *бескислородных кислот* к русскому названию элемента (или группе элементов, например CN – циан), образующего кислоту, добавляют суффикс “о” и слова “водородная кислота”: HF – фтороводородная кислота, H_2S – сероводородная кислота, HCN – циановодородная кислота.

Названия *кислородсодержащих кислот* строится следующим образом: к корню русского названия кислотообразующего элемента добавляется суффикс и окончание, зависящие от степени его окисления, и добавляется слово кислота. Прим максимальной степени окисления кислотообразователя используются суффиксы и окончания –ная, –вая или –евая/овая. При другой степени окисления –нистая или –истая.

Например: H_2SO_4 – сер*ная* кислота, H_2SO_3 – сер*нистая* кислота.

H_2SiO_3 – кремн*евая* кислота, HNO_2 – азот*истая* кислота.

Степени окисления кислотообразователей определите самостоятельно.

Исключение составляют кислородные кислоты хлора:

$HClO_4$ – хлорная, $HClO_3$ – хлорноватая, $HClO_2$ – хлористая и HClO – хлорноватистая кислоты.

Одному и тому же кислотному оксиду (например P_2O_5) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле, например HPO_3 и H_3PO_4. В этом случае к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов водоорода, добавляется приставка *мета*, а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода - приставка *орто*, которая часто опускается: HPO_3 – метафосфорная, H_3PO_4 – ортофосфорная (фосфорная) кислоты. Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей числительной приставкой, например: $H_4P_2O_7$ –двуфосфорная (точнее пирофосфорная), $H_2B_4O_7$ – четырехборная кислоты.

Названия некоторых кислот приводятся в приложении 1.

Кислоты можно получить растворением кислотных оксидов в воде и реакцией обмена

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$$

Диссоциация многоосновных кислот происходит ступенчато.

$$H_3PO_4 \leftrightarrows H_2PO_4^- + H^+$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrows HPO_4^{2-} + H^+$$

$$HPO_4^{2-} \leftrightarrows PO_4^{3-} + H^+$$

Номенклатура ионов кислот (*кислотных остатков*). К корню латинского названия кислотообразователя добавляется окончание:

если кислота бескислородная –**ид**;

если кислота кислородосодержащая, то при высшей степени кислотообразователя –**ат**, при другой –**ит**.

После чего добавляется слово ион (анион).

SO_4^{2-} – сульф*ат*–ион, SO_3^{2-} – сульф*ит*–ион, NO_2^- – нитр*ит*–ион и т.д.

Исключение составляют ионы кислот элементов седьмой группы:

при высшей степени окисления элемента – приставка **пер**– и окончание –**ат**, затем по мере уменьшения степени окисления окончания –**ат**, –**ит** и **гипо**(корень латинского названия элемента)**ит**:

ClO_4^- – *пер*хлор*ат*–ион, ClO_3^- – хлор*ат*–ион,

MnO_4^- – *пер*манган*ат*–ион, MnO_4^{2-} – манган*ат*–ион,

ClO_2^- – хлор*ит*–ион, ClO^- –*гипо*хлор*ит* –ион.

Названия ионов некоторых кислот приводятся в приложении 1.

Если кислота продиссоциировала неполностью, то к названию иона добавляется приставка, которая указывает сколько атомов водорода осталось и слово **гидро**:

$H_2PO_4^-$ – дигидрофосфат–ион;

HPO_4^{2-} – гидрофосфат–ион.

Общие свойства кислот определяются наличием в растворах кислот общего иона – катиона водорода H^+. Характерным свойством кислот является их способность взаимодействовать с основаниями, основными и амфотерными оксидами с образованием солей.

$$H_2SO_4 + Cu(OH)_2 = CuSO_4 + 2H_2O$$

$$2HCl + CaO = CaCl_2 + H_2O$$

$$2HCl + ZnO = ZnCl_2 + H_2O$$

Кислоты реагируют с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода, с выделением газообразного водорода:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Кроме этого, сильные кислоты вытесняют слабые кислоты из растворов их солей

$$Na_2S + 2HCl = H_2S\uparrow + 2NaCl$$

1.2.6 Амфотерные гидроксиды

В зависимости от характера среды *амфотерные гидроксиды* способны диссоциировать в водных растворах как по типу кислоты (с образованием катионов водорода), так и по типу оснований (с образованием гидроксо-анионов):

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \leftrightarrows Zn(OH)_2 \leftrightarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$

в щелочной среде в кислой среде

Поэтому амфотерные гидроксиды образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. При реакциях с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при реакциях с основаниями – свойства кислот.

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \overset{t}{=} Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей протекает с образованием гидроксокомплексов:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Амфотерные гидроксиды в основном называются как основания, если необходимо подчеркнуть их кислотный характер, то названия строятся как у кислот:

H_2ZnO_2 – цинковая кислота, ZnO_22- – цинкат–ион,
H_3CrO_3 – хромистая кислота, CrO_3^{3-} хромит–ион,
$[Al(OH)_4]^-$ – тетрагидроксоалюминат– ион.

1.2.7 Соли

Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в кислоте на металл, или как продукты полного или частичного замещения гидроксо-группы в молекуле основания кислотными остатками. При полном замещении атомов водорода в молекуле кислоты образуются средние (нормальные) соли, при неполном – кислые соли. Такие соли образуются только многоосновными кислотами. При частичном замещении гидроксогруппы в молекуле основания кислотными остатками образуются основные соли. Основные соли могут образованы гидроксидами многовалентных металлов.

Соли можно получить следующими реакциями:

Непосредственным взаимодействием металла и неметалла

$$Zn + S = ZnS$$

действием кислоты на металл

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

взаимодействием металла и соли

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

действием кислоты на основной или амфотерный оксид

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

взаимодействием кислотного оксида и основания

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

взаимодействие кислотного и основного оксида

$$CO_2 + Na_2O = Na_2CO_3$$

реакцией нейтрализации

$$KOH + HCl = KCl + H_2O$$

реакцией обмена между солями

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$$

действием кислоты на соли

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

действием щелочи на соли

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3KCl$$

Кислые соли получают при взаимодействии кислот с основаниями в тех случаях, когда количество взятого основания недостаточно для образования средней соли: $H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$

Основные соли образуются в тех случаях, когда взятого количества кислоты недостаточно для образования средней соли

$$Fe(OH)_3 + HCl = Fe(OH)_2Cl + H_2O$$

Названия солей составляют из названия иона кислоты в именительном падеже и названия иона основания в родительном падеже (без слов ион).

$Al(NO_3)_3$ – нитрат алюминия;

$CaSO_3$ – сульфит кальция;

$Ba(HS)_2$ – гидросульфид бария;

$(FeOH)_2SO_4$ – гидроксосульфат железа (II);

$FeOHSO_4$ – гидроксосульфат железа (III);

$[Fe(OH)_2]_2SO_4$ – гидроксосульфат железа.

Название средних солей некоторых кислот приводятся в приложении 1.

Названия двойных солей образуется из названия аниона и русского названия металлов в родительном падеже:

$KAl(SO_4)_2$ – сульфат калия алюминия.

Названия смешанных солей: название анионов и русское названия металлов в родительном падеже:

CaClClO – хлорид, гипохлорит кальция.

1.3 Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: стеклянная посуда, растворы NH_4OH, NaOH, HCl, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $FeCl_3$.

Опыт 1.1. Амфотерность гидроксида алюминия.

В пробирку налейте 0,5…1 *мл* раствора $Al_2(SO_4)_3$, затем прилейте 2…3 *мл* раствора NH_4OH. Что Вы наблюдаете? Размешайте раствор с осадком и разделите его на две пробирки. Далее в одну пробирку добавьте небольшими порциями раствор HCl, в другую NaOH. Что Вы наблюдаете?

.

Опыт 1.2. Изучение свойств гидроксида меди (II).

В пробирку налейте 1*мл* раствора $CuSO_4$, затем добавьте 2…3 *мл* раствора NaOH. Что Вы наблюдаете? Раствор с осадком размешайте и разлейте на три пробирки. В одну налейте раствор HCl, в другую – NH_4OH, в третью – NaOH. Запишите свои наблюдения.

Во всех опытах напишите уравнения всех проводимых реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде. Дайте названия всем продуктам реакции. Сделайте заключение о характере исследуемых гидроксидов металлов.

1.4 Задачи

Получить у преподавателя номер варианта(ов), текст которых приводится в таблице 1.

В каждом из вариантов необходимо выполнить следующее:

1. Написать формулы соединений, приведенных в первом столбце и определить степень окисления каждого элемента в данных соединениях.

2. Дать определение понятию, указанному в столбце 2. Описать поведение приведенного вещества в воде.

3. Написать в молекулярной и сокращенной ионной формах уравнения реакций между кислотой и основанием приведенным в столбце 3 с образованием всех возможных солей (средняя, основные и кислые). Дать название каждой соли.

4. Доказать амфотерный характер гидроксида, указанного в столбце 4, рассматривая его взаимодействие с кислотой и щелочью. Уравнение реакций написать в полной и сокращенной форме.

Таблица1

Контрольные задания

вариант	1	2	3	4
1	Оксид никеля (II), нитрат кальция, гипохлорид меди(II)	Оксид, CO_2	KOH+ H_2CO_3	$Sb(OH)_6$
2	Оксид хрома (III), сульфит калия, гидрофосфат железа (III)	Основание, $Ca(OH)_2$	$Fe(OH)_2$+ HCl	$Be(OH)_2$
3	Оксид углерода (II), бромид лития, гидросульфид кобальта(II)	Кислота, H_2S	$Ni(OH)_2$ + H_2SO4	$Sn(OH)_2$
4	Оксид серы (Iv), карбонат натрия, гидроксонитрат цинка	Соль, $Al_2(SO_4)_3$	NaOH + H_2SO_3	$Pb(OH)_2$
5	Оксид марганца (vII), фосфат натрия, гидрокабонат магния	Амфотерный гидроксид, $Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_2$ + H_2SO_4	$Cr(OH)_3$
6	Оксид меди (I), нитрит бария, гидроксонитрат никеля (II)	Основание, $Fe(OH)_2$	KOH + H_2SiO_3	$Sb(OH)_3$

вариант	1	2	3	4
7	Оксид хрома (vI), фосфат кальция, гидросульфит кобальта (II)	Оксид, SO_2	$Ni(OH)_2$ + HNO_3	$Be(OH)_2$
8	Оксид цинка, хлорид марганца (II, гидроксохлорид железа (III)	Кислота, H_2SO_3	$Sr(OH)_2$+ H_3PO_4	$Sn(OH)_2$
9	Оксид алюминия, силикат калия, дигидрофосфат кальция	Соль, $AlCl_3$	$Co(OH)_2$ + H_2SO_4	$Pb(OH)_2$
10	Оксид азота (I), нитрит амония, дигидросульфат алюминия	Амфотерный гидроксид, $Zn(OH)_2$	NaOH + H_3PO_4	$Cr(OH)_3$
11	Оксид азота (Iv), перманганат калия, гидросиликат натрия	Основание, $Cd(OH)_2$	$Co(OH)_2$ + HCl	$Be(OH)_2$

вариант	1	2	3	4
12	Оксид железа (III), хлорат калия, гидросульфат кобальта (II)	Кислота, H_3PO_4	H_2MnO_4 + KOH	$Sb(OH)_3$
13	Оксид кремния, фосфат кадмия, гидросульфат кадмия	Оксид, K_2O	$Fe(OH)_2$+ HCl	$Sn(OH)_2$
13	Оксид кремния, фосфат кадмия, гидросульфат кадмия	Оксид, K_2O	$Fe(OH)_2$+ HCl	$Sn(OH)_2$
14	Оксид олова (Iv), алюминат калия, гидроксонитрат цинка	Соль, $MgCl_2$	KOH + $H2SO_3$	$Pb(OH)_2$
15	Оксид фосфора (III), дихромат калия, дигидропирофосфат калия	Амфотерный гидроксид, $Zn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$ + H_2SO_4	$Cr(OH)_3$

вариант	1	2	3	4
16	Оксид мышьяка (v), хлорид аммония, дигидроксохлорид хрома(III)	Оксид, NO_2	$Fe(OH)_2$+ HCl	$Be(OH)_2$
17	Оксид калия, фосфит калия, гидроксохлорид алюминия	Основание, NaOH	$Fe(OH)_2$+ HCl	$Sb(OH)_3$
18	Оксид хлора (vII), нитрит калия, гидроксонитрат меди (II)	Кислота HNO_3	Fe(OH)2+ HCl	$Sn(OH)_2$
19	Оксид лития, хлорид берилия, гидрофосфат кальция	Соль, NaCl	$Ba(OH)_2$+ $H2SO_3$	$Pb(OH)_2$
20	Оксид брома (III), арсенат калия, дигидрохлорид хрома	Амфотерное гидроксид, $Be(OH)_2$	$Ni(OH)_2$ + HNO_3	$Sb(OH)_3$
21	Оксид серебра, йодид аммония, дигидрофосфат кальция	Кислота, $H_4P_2O_7$	$Ni(OH)_2$+ HCl	$Be(OH)_2$

вариант	1	2	3	4
22	Оксид азота (I), фосфат калия, гидроксохлорид меди (II)	Кислота, HClO	$Ca(OH)_2$ + H_2SO_4	$Cr(OH)_3$
23	Оксид железа (III), сульфит магния, гидрокарбонат натрия	Соль, $AlCl_3$	$Fe(OH)_2$+ HNO_3	$Al(OH)_3$
24	Оксид марганца (Iv), нитрит стронция, гидроксосульфат меди (II)	Соль, K_2CO_3	LiOH + $H2CO_3$	$Sn(OH)_2$
25	Оксид урана (III), сульфид бария, гидрокарбонат калия	Кислота, $HMnO_4$	FrOH+ H_2SO_4	$Sb(OH)_3$

вариант	1	2	3	4
26	Оксид хлора(vII), метаалюминат натрия, гидросульфит бария	Кислота, H_2SiO_3	$Ba(OH)_2$+ H_2SO_4	$Zn(OH)_2$
27	Оксид цезия, гидросульфат кальция, силикат калия	Кислота, HF	$Cu(OH)_2$ + H_2SO_3	$Pb(OH)_2$
28	Оксид хлора (III), иодид стронция, гидроксохлоридбария	Кислая соль, NaH_2AlO_3	$Pb(OH)_2$ + H_2CO_3	$Be(OH)_2$
29	Оксид иода (v), дигидрофосфат рубидия, станнит бария	Основная соль, CaOHBr	H_2CrO_4 + $Ba(OH)_2$	$Al(OH)_3$
30	Оксид фтора, сульфид железа (III), гидроарсенат калия	Оксид, SO_2	NH_4OH + H_3PO_4	$Cr(OH)_3$

Лабораторная работа №2
Определение эквивалента металла методом вытеснения водорода

Цель работы: ознакомиться с одним из способов экспериментального определения эквивалента металла, методикой измерения объема газа, выделяющегося при реакции, расчетами, связанными с применением основных газовых законов.

2.1 Вопросы для подготовки к собеседованию

2.1.1 Что такое химический элемент?

2.1.2 Что называется относительной атомной массой, молекулярной массой? Примеры расчетов.

2.1.3 Как вы понимаете термин "моль"?

2.1.4 Основные классы неорганических соединений.

2.15 Что вы понимаете под термином "эквивалент элемента, эквивалент сложного соединения"?

2.1.6 Что такое эквивалентная молярная масса?

2.1.7 Как рассчитать эквивалент элемента, кислоты, основания, соли? Примеры.

2.1.8 В чем сущность закона эквивалентов?

2.1.9 Основные газовые законы.

2.1.10 Уравнение Клапейрона – Менделеева. Универсальная газовая постоянная и ее физический смысл.

2.1.11 Какие еще законы химии Вам известны?

2.2. Теоретическая часть

Опыт показывает, что вещества взаимодействуют друг с другом в строго определенных соотношениях. Например, с I,008 г водорода соединяются без остатка 8,00 г кислорода или 20,04 г кальция, или 16,00 г серы.

Эти количества эквивалентны (равноценны) между собой.

Эквивалентом вещества называют реальную или условную частицу вещества А, которая в данной обменной реакции обменивает один однозарядный ион (например H^+) или в данной окислительно-восстановительной реакции переносит один электрон.

Фактор эквивалентности $f_{экв}$(А) - число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества А эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности рассчитывают на основе стехиометрии данной реакции из равенства:

$$f_{экв}(A) = \frac{1}{z}, \qquad (2.1)$$

где z - основность кислоты или кислотность основания; или число электронов, присоединяемых или теряемых частицей в данной окислительно-восстаовительной реакции.

Фактор эквивалентности зависит от реакции, в которой участвует данное вещество, так для фосфорной кислоты в реакциях:

а) $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$; $f_{экв} = 1/1 = 1$;

б) $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$; $f_{экв} = 1/2$;

в) $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$; $f_{экв} = 1/3$.

Для перманганата калия в реакциях:

а) $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$; $f_{экв} = 1/5$;

б) $MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$; $f_{экв} = 1/3$;

в) $MnO_4^- + 1\bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$; $f_{экв} = 1$.

Молярная масса эквивалента (*эквивалентная молярная масса*) *вещества*_– это масса одного моля эквивалента вещества:

$$M_{(A\cdot 1/z)} = \frac{1}{z}\cdot M(A) \qquad (2.2)$$

Единица измерения молярной массы эквивалента – *г/моль* (или *г/(г-экв)*).

Пример 2.1. Определить эквивалент и эквивалентные массы элементов в соединениях: HBr, H_2S, CH_4.

Решение: в указанных соединениях с I молем атомов водорода соединяется 1 моль атомов брома, 1/2 моля атомов серы и 1/4 моля атомов углерода. Следовательно, согласно определению, эквиваленты брома, серы и углерода равны соответственно I молю. 1/2 и 1/4 моля. Исходя из мольных масс атомов этих элементов, находим, что эквивалентная молярная масса брома равна 79,9 *г/моль*, серы равна 32,06 · 1/2 = 16,03 *г/моль*, углерода равна 12 · 1/4 = 3 г/моль.

Эквиваленты и эквивалентные молярные массы находят либо по данным анализа соединений, либо на основании реакции взаимодействия данного вещества с другим веществом, эквивалент которого известен по закону эквивалентов:

массы веществ, реагирующих между собой без остатка
прямопропорциональны своим эквивалентам

.

Математически этот закон выражается следующей зависимостью:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Э_1}{Э_2}, \qquad (2.3)$$

где m_1 и m_2 – массы реагирующих веществ, *г*;
$Э_1$ и $Э_2$ – их эквиваленты.
Пример 1.2. 0,72 *г* алюминия образует 1,36 *г* оксида. Определить эквивалент алюминия и его эквивалентную молярную массу.
Решение. В соответствии с законом эквивалентов

$$\frac{m_{Al}}{m_{O_2}} = \frac{Э_{Al}}{Э_{O_2}}, \qquad (2.4)$$

где m_{Al} –масса алюминия, m_{Al} = 0,72 *г*;
m_{O2} - масса кислорода, m_{O2} = 1,36 – 0,72 = 0.64 *г*;
$Э_{O2}$ – эквивалент кислорода $Э_{O2}$ = 8.
Подставив значения этих величин в выражение (1.2), получим:

$$Э_{Al} = \frac{0{,}72\,г \cdot 8\,г/моль}{0{,}64\,г} = 9\,г/моль$$

Эквивалент алюминия равен 9**,** а его эквивалентная молярная масса 9 г/моль.

Наряду с понятием эквивалентная молярная масса иногда удобно пользоваться понятием эквивалентный молярный объем, т.е. объем, который занимает при данных условиях 1 эквивалент рассматриваемого газообразного вещества. Например, при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 *л/моль*, эквивалентный объем кислорода - 5,6 *л/моль*. В этом случае выражение закона эквивалентов (2.3) примет вид:

$$\frac{V_{э,г}}{V_г} = \frac{Э_в}{m_в}, \qquad (2.5)$$

Где $V_{э,г}$ - эквивалентный молярный объем газа, *л/моль*;
$V_г$ - объем газа, измеренный при тех же условиях, что и $V_{э,г}$, л;
$Э_в$ - эквивалентная молярная масса вещества; *г/моль*;
$m_в$ - масса вещества, г.

Пример 2.3. Определить эквивалент натрия, если при взаимодействии 1,84 *г* натрия с водой выделилось 0,896 л водорода измеренного при нормальных условиях (н.у.).

Решение: зная, что эквивалентный молярный объем водорода равен 11,2 *л/моль*, составляем пропорцию:

1,84 *г* натрия эквивалентны 0,896 *л* водорода
$Э_{Na}$ " " 11,2 *л/моль* водорода.

Откуда

$$Э_{Na} = \frac{11{,}2\ л/моль \cdot 1{,}84 г}{0{,}896\ л} = 23\ г/моль$$

Эквивалентная молярная масса натрия равна 23 *г/моль*, а его эквивалент 23.

Между эквивалентом элемента в соединении (Э), его атомной массой (*A*) и валентностью элемента в данном соединении (*B*) существует зависимость:

$$Э = A / B \qquad (2.6)$$

По этой формуле определяется теоретическое значение эквивалента элемента. Например, эквивалент железа в Fe_2O_3 находится как

$$Э_{Fe} = 55{,}9 / 3 = 18{,}6$$

эквивалент магния в $MgSO_4$

$$Э_{Mg} = 24{,}31 / 2 = 12{,}16$$

эквивалент хлора в NaCl

$$Э_{Cl} = 35{,}5 / 1 = 35{,}5$$

Если элемент образует несколько соединений, проявляя при этом разную валентность, то величины

эквивалентов будут различными. Например, эквивалент азота в N_2O равен $Э_N$ = 14 /1 = 14, а в NO $Э_N$= 14 / 2 = 7. Постоянные значения эквивалентов могут быть только у элементов с постоянной валентностью.

Понятие об эквивалентах и эквивалентных молярных массах применимо и к сложным веществам. Эквиваленты и эквивалентные массы сложных веществ могут быть определены экспериментально или вычислены по формулам, полученных на основании закона эквивалентов (**выведите самостоятельно**)

$$Э_{кислоты} = \frac{молярная\ масса\ кислоты}{основность\ кислоты}, \qquad (2.7)$$

$$Э_{основания} = \frac{молярная\ масса\ основания}{кислотность\ основания}, \qquad (2.8)$$

$$Э_{соли} = \frac{молярная\ масса\ соли}{(валентность\ металла)\cdot(число\ атомов\ металла)}. \qquad (2.9)$$

Пример 2.4. Найти эквиваленты H_2SO_4, $Ca(OH)_2$ и $Al_2(SO_4)_3$.

<u>*Решение:*</u> по формулам (2.7), (2.8) и (2.9) находим:

$Э\ H_2SO_4 = M / 2 = 98 / 2 = 49$;

$Э\ Ca(OH)_2 = M / 2 = 74 / 2 = 37$;

$Э\ Al_2(SO_4)_3 = M / (3 \cdot 2) = 342 / 6 = 57$:

где M – молярная масса соответствующего соединения.

2.2. Экспериментальная часть

Опыт 2.1. Определение эквивалента металла.

Приборы и реактивы: прибор для определения эквивалента металла, точная навеска металла, раствор H_2SO_4 термометр, барометр.

Метод основан на реакции растворения металла в избытке кислоты и измерении объема выделившегося водорода. Прибор для определения эквивалента металла изображен на рис. 2.1.

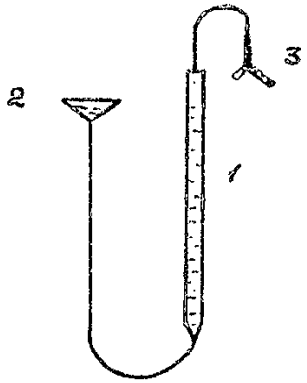


Рис. 2.1. Схема установки для определения эквивалента.
1 – бюретка, 2 – воронка, 3 – двухколенная пробирка

Верхняя часть бюретки соединена резиновой трубкой с двухколенной пробиркой (3), в которой происходит реакция • между серной кислотой и металлом.

Для проведения работы рекомендуется следующая последовательность операций:

- передвигая кольцо с воронкой по штативу, устанавливают уровень воды на делении бюретки, близком к нулевому;
- в меньшее колено пробирки высыпают полученную у лаборанта навеску металла, в

длинное колено (до метки) наливают серную кислоту,

- при помощи пробки соединяют реакционный сосуд с бюреткой, проверяют прибор на герметичность. Для этого, проверив, плотно ли вставлена пробка, поднимают или опускают воронку на 20…25 см. При этом уровень воды в бюретке сначала немного изменится, а затем останется постоянным, что свидетельствует о герметичности прибора. Если уровень воды в бюретке непрерывно понижается, это значит, что прибор где-то пропускает воздух* Этот дефект нужно устранить с помощью лаборанта.
- устанавливают воронку на такой высоте, чтобы уровень воды в бюретке и в воронке был на одном уровне. Замеряют уровень воды в бюретке ($V_{нач.}$) и записывают его числовое значение. Чтобы правильно замерить уровень воды в бюретке, глаз наблюдателя должен находиться на одном уровне с нижним краем мениска воды;
- осторожно поворачивая реакционный сосуд, переливают кислоту из длинного колена в короткое, где находятся металл. Через некоторое время начнется выделение водорода и уровень воды в бюретке будет понижаться. Во избежание потери водорода надо поддерживать уровень воды в бюретке и воронке во время опыта по возможности одинаковым.
- после полного растворения металла выждать 5 минут, чтобы содержимое сосуде охладилось, затем, установив на одной высоте уровень воды в бюретке и в воронке, записать уровень воды в бюретке ($V_{кон}$) Разность начального и конечного объемов ($V_{кон}$ – $V_{нач}$) покажет, объем

выделившегося при реакции водорода (V_{H2});

- записывают показания термометра, барометра. Так как газ собирается над водой, то давление внутри прибора, которое при одинаковом уровне жидкости в бюретке и воронке равно атмосферному, складывается из давления водорода и водяного пара (закон Дальтона). Поэтому давление водорода внутри сосуда будет равно:

$$P_{\text{водорода}} = P_{\text{атмосферное}} - P_{\text{водяных паров}} \qquad (2.10)$$

где $P_{\text{водорода}}$, $P_{\text{атмосферное}}$, $P_{\text{водяных паров}}$ – давление, соответственно, водорода, атмосферное и насыщенных паров воды, Па.

Давление насыщенных паров воды берут из табл. 2.1 в зависимости от температуры окружающей среды.

Таблица 2.1

Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

t, ^{0}C	p_{H2O}, Па	t, ^{0}C	p_{H2O}, Па	t, ^{0}C	p_{H2O}, Па
0	613	19	2200	26	3360
5	867	20	2333	27	3560
10	1227	21	2480	30	4240
15	1707	22	2640	40	7373
16	1813	23	2813	50	12333
17	1933	24	2986	60	19918
18	2067	25	3173	100	101325

Обработка результатов

Исходные данные, результаты эксперимента расчетов сводят в табл. 2.2. Для расчета массы выделившегося водорода можно воспользоваться уравнением Клапейрона–Менделеева:

$$PV = \frac{m}{M_r} RT, \qquad (2.11)$$

где P – давление водорода, Па;
V – его объем, м^3;
m – масса газа, кг;
M_r – молярная масса газа, кг/моль;
R – универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Дж/(моль· К);
T – температура, К.

Таблица 2.2

Результаты определения эквивалента металла

Наименование величины	Значение
Масса металла (навески), *кг* Температура опыта, *К* Атмосферное давление, *Па* Давление насыщенных паров воды, *Па* Давление водорода, *Па* Объем выделившегося водорода, *м*^{3} Масса выделившегося водорода, *кг* Экспериментально найденный эквивалент металла Теоретический эквивалент металла Относительная ошибка опыта. %	

Из уравнения Клапейрона–Менделеева (2.11) рассчитывают массу выделившегося водорода, а затем из выражения закона эквивалентов (2.3) находят эквивалент металла. Сравнивают полученный эквивалент металла с теоретическим. Для этого находят теоретический эквивалент по формуле (2.6) и подсчитывают относительную ошибку опыта в процентах:

$$\varepsilon = \frac{\left| Э_m - Э_{оп} \right|}{Э_m} \cdot 100\%, \qquad (2.12)$$

где ε – относительная ошибка опыта, %;
$Э_m$ и $Э_{оп}$ – теоретическое и опытное значения эквивалента.

Внимание: в отчете о проделанной работе, а так же в уравнении реакций должен быть указан тот металл, эквивалент которого Вы определяете. Желательно, чтобы название металла было указано в наименовании работы.

1.4. Задачи

2.4.1. Сульфид металла содержит 52 % металла. Эквивалент серы равен 16 . Найти эквивалент металла.

2.4.2. Определить эквивалент металла, из одного грамма которого образуется 1,246 *г* оксида.

2.4.3. Определись эквивалент марганца в соединениях:
$MnCl_2$; $MnCl_3$; MnO_2; $KMnO_4$; $MnSO_4$.

2.4.4. Вычислить эквиваленты следующих соединений:

K_2SiO_3; H_2SO_4; $HClO_4$; HNO_2; KOH; $Fe(OH)_3$; NH_4OH; $Cd(OH)_2$; $Ca(HCO_3)_2$; KCl; $Cr_2(SO_4)_3$; $MnCl_2$; $KMnO_4$; $MnSO_4$.

Лабораторная работа №3
Концентрация растворов

Цель работы: ознакомиться с важнейшими способами выражения концентрации, научиться рассчитывать и готовить растворы заданной концентрации, научиться экспериментально определять концентрацию раствора.

3.1. Вопросы для подготовки к собеседованию

3.1.1. Что такое раствор?

3.1.2. Что такое концентрация раствора?

3.1.3. Что такое растворимость?

3.1.4. Что такое массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов (нормальность), моляльность?

3.1.5. Как вычисляется титр раствора?

3.1.6. Каким соотношением связаны между собой объемы двух взаимодействующих растворов, если известны их молярные концентрации эквивалентов (нормальности)?

3.1.7. Как из концентрированных растворов можно приготовить разбавленный раствор?

3.2 Теоретическая часть

3.2.1 Способы выражения концентрации растворов

Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация, которая указывает на относительное содержание растворенного вещества в растворе. Наиболее часто применяемые способы выражения концентрации: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов (нормальность), молярная доля, объемная доля и титр.

Массовая доля (w) – физическая величина равная отношению массы растворенного вещества ко всей массе раствора. Массовую долю рассчитывают по формуле:

$$w\,(\mathrm{A}) = \frac{m(A)}{m(p-p)} \cdot (100\%), \qquad (3.1)$$

где m(A) - масса растворенного вещества А, *г* (*кг*)
m(р-р) – масса раствора, *г* (*кг*).

Молярная концентрация – физическая величина, равная отношению количества вещества (ν) растворенного компонента ко всему объему раствора (V):

$$C_{\mathrm{A}} = \frac{m(A)}{V_{p-p}} = \frac{m(A)}{M_A \cdot V_{p-p}} \qquad (3.2)$$

где C_{A} – молярная концентрация вещества А, *моль/л*;
ν(А) – количество растворенного вещества, *моль*;
m (А) – молярная масса растворенного вещества, *г/моль*;
M_{A} – масса растворенного вещества, *г*;
$V_{\text{р-р}}$ – объем раствора, *л*.

Молярная эквивалентная концентрация (нормальность) – физическая величина, равная

отношению эквивалентного количества вещества растворенного компонента к объему раствора.

Молярная концентрация эквивалента (эквивалентная молярная концентрация или нормальность) рассчитывается по формуле:

$$C_{(A\cdot 1/z)} = \frac{\nu_{(A\cdot 1/z)}}{V_{(p-p)}} = \frac{m(A)}{M_{(A\cdot 1/z)}\cdot V_{(p-p)}}, \qquad (3.3)$$

где $\nu_{(A\cdot 1/z)}$ – количество вещества эквивалента, *моль, (г-экв)*;

$V_{(р\text{-}р)}$ - объем раствора, *л*;

$M_{(A\cdot 1/z)}$ – молярная масса эквивалента.

Форма записи $c(1/5\cdot KMnO_4)=0{,}1$ *моль/л* или

$C_{экв} = 0{,}1$ (*г-экв*)/*л*,

$C(1/5\cdot KMnO_4)=0{,}1$Н

Моляльность C_m(А) (или *m*) физическая величина равная отношению количества растворенного вещества к массе растворителя, ее выражают в единицах *моль/кг* и рассчитывают по формуле:

$$C_m(A) = \frac{\nu(A)}{m_{(растворитель)}} = \frac{m(A)}{M_A\cdot m_{(р-ль)}}, \qquad (3.4)$$

где ν_A – количество вещества растворенного компонента, *моль*;

m_A – масса растворенного компонента, *г*;

M_A- молярная масса растворенного вещества, *г/моль*;

$m_{р\text{-}ль}$ – масса растворителя, *кг*.

Молярная (*мольная*) *доля* Х(А) - выражается в долях единицы или процентах и рассчитывается по формуле:

$$X(A) = \frac{\nu(A)}{\sum \gamma_{(p-p)}}, \qquad (3.5)$$

где ν_A – количество вещества компонента А, *моль*;

$\Sigma \nu_{(p\text{-}p)}$ – суммарное количество всех компонентов раствора, *моль*.

Титр раствора (Т) – масса растворенного вещества в одном миллилитре раствора, выражают в *г/мл* и рассчитывают по формуле:

$$T(A) = \frac{m(A)}{V_{(P-P)}}, \qquad (3.8)$$

где $m(A)$ – масса растворенного вещества, *г*;

$V_{(P-P)}$ – объем раствора, *мл.*

Пример 3.1. В каком количестве воды нужно растворить 30 *г* соли, чтобы получить раствор соли с массовой долей 0,1 (10%).

Решение: запишем выражение массовой доли для данного раствора соли

$$\omega = \frac{m_c}{m_{H_2O} + m_c} \Rightarrow 0{,}1 = \frac{30}{m_{H_2O} + 30},$$

Откуда m_{H2O} = 270*г* или 270 *мл* (плотность воды равна 1 *г/см*^{3}).

Пример 3.2. Какую массу кристаллической соли $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ необходимо взять для приготовления 1*кг* раствора карбоната натрия с массовой долей 5%?

Решение: определяем массу безводной соли в 1*кг* раствора

$$0{,}05 = \frac{m_{(Na_2CO_3)}}{1000} \Rightarrow m_{Na2CO3} = 50г$$

Определяем количество вещества безводной соли:

$$\nu_{Na_2CO_3} = \frac{m}{M} = \frac{50\ г}{106\ г/моль} = 0{,}47\ моль$$

Определяем массу кристаллогидрата:

$m Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O = (\nu \cdot M)\ Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O = 0{,}47$ *моль* · 286 *г/моль* = 134,42 *г.*

Пример 3.3 Определить молярную концентрацию, молярную эквивалентную концентрацию 16,08% раствора H_2SO_4 (ρ = 1,1 *г/см*^{3}) и титр раствора.

<u>*Решение*</u>: определяем количество вещества H_2SO_4, содержащееся в 1*л* 16,08% раствора:

$$m_{р\text{-}ра} = \nu \cdot \rho = 1000\ мл \cdot 1{,}1\ г/мл = 1100\ г,$$

$$m_{H_2SO_4} = \omega \cdot m_{р\text{-}ра} = 0{,}1698 \cdot 1100\ г = 176{,}88\ г.$$

$$\nu_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{176{,}88\ г}{98\ г/моль} = 1{,}8\ моль.$$

Определяем молярность раствора:

$$C = \frac{\nu}{V} = \frac{1{,}8\ моль}{1\ л} = 1{,}8\ моль/л,\ (M).$$

Определяем молярную эквивалентную концентрацию:

$$C_{(\frac{1}{2}H_2SO_4)} = \frac{C_{H_2SO_4}}{f} = \frac{0{,}2\ моль/л}{1/2} = 0{,}4\ моль/л\ или\ 0{,}4H.$$

Определяем титр раствора:

$$T = \frac{m_{H_2SO_4}}{V_{р-р}} = \frac{176{,}88\ г}{1000\ мл} = 0{,}17788\ г/мл.)$$

Пример 3.4. Сколько *мл* 80% раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) ρ =1,070 *г/см*^{3} необходимо для приготовления 200 *мл* 0,1М раствора?

<u>*Решение*</u>: определяем массу уксусной кислоты в 200 *мл* 0,1М раствора:

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \rightarrow m = C \cdot M \cdot V = 0{,}1 \cdot 60 \cdot 0{,}2 = 1{,}2\ г.$$

Рассчитаем массу раствора 80% кислоты, в которой содержится 1,2 г CH_3COOH:

$$\varpi = \frac{m_{CH_3COOH}}{m_{р-ра}} \rightarrow m_{р-ра} = \frac{m_{CH_3COOH}}{\varpi} = \frac{1{,}2\ г}{0{,}8} = 1{,}5\ г.$$

Определяем объем 80% раствора CH_3COOH

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1{,}5\ г}{1{,}070\ г/см^3} = 1{,}40\ см^3.$$

3.2.2 Приготовление растворов

В зависимости от назначения раствора выбирается и способ его приготовления. Если растворяемое вещество находится в твердом состоянии, то рассчитанное количество его взвешивается на технохимических или аналитических весах. Выбор весов зависит от требуемой точности. Объем воды, необходимый для получения заданного количества раствора, отмеряется с помощью мерной посуды. Так, например, для приготовления 100 *г* раствора соли с массовой долей соли 10%, необходимо взвесить 10 *г* соли и растворить в 90 *г* (90 *мл*) воды.

Для приготовления растворов с определенной молярной или эквивалентной концентрацией используют мерные колбы. В этом случае нет необходимости отдельно отмерять или взвешивать воду, т.к. ее объем определяется емкостью мерной колбы. Таким же образом можно приготовить и раствор заданной массовой доли, если известна плотность раствора. Мерными колбами и пипетками удобно пользоваться и в тех случаях, когда необходимо разбавить раствор в строго определенное число раз.

Пример 3.5.Какой объем 0,05 М раствора H_2SO_4 можно получить методом разбавления из 200 *мл* 0,1 М раствора?

Решение: определяем количество вещества серной кислоты, содержащееся в 200 *мл* 0,1 М раствора

$$C_1 = \frac{\nu}{V_1} \rightarrow \nu = C_1 \cdot V = 0{,}1\ моль/л \cdot 0{,}2\ л = 0{,}02\ моль.$$

Определяем объем 0,05 М раствора, в котором содержится 0,02 *моль* H_2SO_4:

$$V_2 = \frac{\nu}{C_2} = \frac{0{,}02 моль}{0{,}05 моль/л} = 0{,}4\ л\ .$$

3.2.3 Расчет объемов растворов, необходимых для участия в реакции

Вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Пользуясь молярными эквивалентными концентрациями, легко рассчитать объемные отношения реагирующих веществ, исходя из соотношения:

$$V_1 \cdot H_1 = V_2 \cdot H_2 \qquad (3.7)$$

Где V_1 и V_2 – объемы растворов, *л* или *мл*;

H_1 и H_2 – их молярные эквивалентные концентрации.

Пример 3.6 Какой объем 0,25Н раствора щелочи потребуется для осаждения в виде $Fe(OH)_3$ всего железа, содержащегося в 250 *мл* 0,2 Н раствора хлорида железа (III)?

Решение: определяем необходимый объем щелочи из соотношения:

$$V_{щелочи} \cdot H_{щелочи} = V_{HCl3} \cdot H_{FeCl3}$$

$$V_{щ} = \frac{V_{FeCl_3} \cdot H_{FeCl_3}}{H_{щ}} = \frac{0,2 \cdot 250}{0,25} = 200 \text{ мл.}$$

На измерении объемов растворов, затрачиваемых на реакцию, основан метод количественного определения вещества, получивший название объемного анализа.

Точное измерение объемов растворов производится при помощи специальной мерной посуды.

Для объемных определений необходимо, чтобы конец взаимодействия между растворенными веществами обнаруживался каким-либо достаточно резким внешним признаком, например, изменением окраски раствора. С этой целью к исследуемому раствору обычно прибавляют небольшое количество индикатора – вещества, которое, не влияя на направление процесса, резко изменяет свою окраску в тот момент, когда избыток находящегося в растворе одного вещества заменяется ничтожным избытком другого. Так, например, при реакции между кислотой и

щелочью индикатором может служить раствор метилоранжа.

3.3 Экспериментальная часть

Посуда и реактивы: мерные колбы, пипетки, растворы кислот, химические стаканы.

Опыт 3.1 Приготовление раствора кислоты заданной концентрации методом разбавления.

Получив у преподавателя номер варианта (табл. 3.1), производят необходимые расчеты

В каждом варианте исходя из раствора концентрированной кислоты (ω%), имеющего плотность ρ, г/см^3, приготовить 100мл кислоты А, с концентрацией С, моль/л. вычислить эквивалентную концентрацию, массовую долю кислоты в полученном растворе, титр раствора и объем концентрированного раствора, необходимый для приготовления.

Полученный результат (найденный объем концентрированной кислоты) *проверяют* у преподавателя.

После проверки приступают непосредственно к приготовлению раствора. Выбирают нужную по объему пипетку, отмеряют объем концентрированной кислоты и аккуратно переносят в мерную колбу, затем приливают дистиллированную воду, так, чтобы нижний край мениска был на уровне риски, находящейся в узком горле колбы. Полученный раствор тщательно перемешивают, переворачивая колбу. В опыте 3.2.1. Вы

проверите с какой точностью приготовлен требуемый раствор.

Таблица 3.1

Задание к опыту 3.1

Вариант	*A*	ρ, г/см^3	ω, %	С, моль/л
1	HCl	1,19	35,5	1,00
2	HCl	1,19	35,5	1,16
3	HCl	1,19	35,5	0,76
4	H_2SO_4	1,83	98,0	1,00
5	H_2SO_4	1,83	98,0	0,86
6	H_2SO_4	1,83	98,0	0,96
7	H_2SO_4	1,83	98,0	0,60
8	HNO_3	1,50	98,0	1,10
9	HNO_3	1,50	98,0	1,00
10	HNO_3	1,50	98,0	0,98
11	HNO_3	1,50	98,0	0,88
12	CH_3COOH	1,052	99,0	1,50
13	CH_3COOH	1,052	99,0	1,20
14	CH_3COOH	1,052	99,0	1,10
15	CH_3COOH	1,052	99,0	0,90
16	CH_3COOH	1,052	99,0	0,86

Опыт 3.2 Определение концентрации раствора

кислоты объемным методом.

При определении концентрации объемным методом используется реакция нейтрализации кислоты щелочью:

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

Для этого к точно измеренному объему кислоты добавляют раствор щелочи (титруют) известной концентрации. Конец реакции определяют по изменению окраски индикатора.

Опыт 3.2.1 Определение концентрации приготовленного раствора кислоты .

В бюретку через воронку наливают раствор NaOH известной концентрации, удаляют остаток воздуха из кончика бюретки. Для этого резиновую трубку со стеклянным наконечником отгибают вверх и, выпуская часть жидкости, заполняют наконечник так, чтобы в нем не осталось пузырьков воздуха.

Чистую пипетку ополаскивают анализируемым раствором кислоты, приготовленным в опыте 3.1, отбирают точно измеренный объем кислоты (аликвотный объем) и вливают в колбу для титрования, добавляют 1…2 капли раствора индикатора (метилоранжа). Затем прибавляют по капле раствор NaOH из бюретки (титруют) непрерывно перемешивая. Раствор щелочи прибавляют до тех пор, пока окраска раствора не начнет меняться. В случае индикатора метилоранжа наблюдается переход из розового цвета в оранжевый. В случае добавления избыточного количества щелочи раствор окрасится в соломенно-желтый цвет.

Опыт повторяют не менее четырех раз, получая сходимые результаты (разница в объеме щелочи не должна превышать 0,1…0,2 *мл*). Из полученных трех сходимых результатов берут средний.

Эквивалентную молярную концентрацию кислоты рассчитывают по формуле (3.7), а затем рассчитывают титр анализируемого раствора (3.6). результаты сведите в таблицу 3.2.

Таблица 3.2.

Определение концентрации кислоты

Величина	Значение
Объем раствора кислоты, взятой для титрования, *мл*	10
Объем щелочи, израсходованной на титрование, *мл* в первом опыте во втором опыте в третьем опыте *среднее значение* Эквивалентная молярная концентрация, (*г-экв*)/*л* щелочи кислоты Молярная концентрация кислоты, *моль/л* Т (титр) раствора кислоты, *г/мл*	0,10

Опыт 3.2.1 Определение концентрации контрольного раствора кислоты .

Получите у преподавателя колбу с раствором кислоты и определите его концентрацию также, как Вы

определяли в опыте 3.2.1. Данные наблюдений сведите в таблицу аналогичную табл. 3.2.

Полученный результат необходио проверить у преподавателя. В случае неправильного определения концентрации опыт придется повторить.

3.4 Задачи

3.4.1. В литре воды растворили 30 *г* одного вещества, 50 *г* второго вещества и 70 *г* третьего. Вычислить массовую долю каждого вещества.

3.4.2. Какую массу раствора (w = 15%) можно приготовить из 225 *г* вещества? Сколько для этого потребуется воды?

3.4.3. Рассчитать молярную и эквивалентную молярную концентрации и титр растворов, содержащих:

- 98 *г* K_2CrO_4 в 4 *л* раствора.;
- 4,1 *г* Na_3PO_4 в 200 *мл* раствора.

3.4.4. Рассчитать молярную и эквивалентную молярную концентрации и титр раствора $FeSO_4$ с плотностью 1,213 *г/мл* (w = 20%).

Лабораторная работа №4
Энергетика химических реакций

Цель работы: ознакомление с основными энергетическими закономерностями протекания химических процессов, овладение методикой основных термодинамических расчетов в химии и экспериментальное определение изменения энтальпии некоторых реакций.

4.1. Вопросы для подготовки к собеседованию

4.1.1. Какова цель изучения данной темы?

4.1.2. Что такое система, процесс, функция состояния? Приведите примеры.

4.1.3. Первый закон термодинамики. Что такое энтальпия системы? Изменение энтальпии? Дайте определение экзо- и эндотермических процессов.

4.1.4. В чем сущность термохимического закона Гесса?

4.1.5. Следствия закона Гесса. Что такое стандартная энтальпия образования вещества? Как рассчитать изменение энтальпии?

4.1.6. Второй закон термодинамики. Какой физический смысл энтропии? Как она связана с природой вещества, температурой (от T = 0 *K* до T >

$T_{КИПЕНИЯ}$), объемом и т.д.? Как рассчитать изменение энтропии процесса?

.4.1.7. Какова движущая сила процесса? Назовите универсальный критерий принципиальной осуществимости любого самопроизвольно протекающего процесса.

4.1.8. Как рассчитать изменение функции Гиббса при стандартных условиях и в условиях, отличных от стандартных?

4.1.9. Проанализируйте влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направление процесса. Чем характеризуется возможность протекания процессов?

4.1.10. Почему нельзя определить абсолютные значения энтальпии и функции Гиббса, но можно энтропии?

4.2. Теоретическое введение

4.2.1 Направление протекания процессов

Из опыта известно, что любой самопроизвольно протекающий процесс может совершить полезную работу, при этом система из одного состояния переходит в другое, более устойчивое состояние в данных условиях.

Работоспособность любой системы определяется выражением

$$-A = \Delta G \qquad (4.1)$$

где A – максимальная работа, которую может совершить система, *Дж*;

ΔG* – изменение функции Гиббса, *Дж*;

В литературе встречаются синонимы функции Гиббса: изобарно-изотермический потенциал, потенциал Гиббса, энергия Гиббса, свободная энергия. Знак "минус" связан с системой знаков в термодинамике, а соответственно и в химии: то, что выделяется из системы, отрицательно, а то, что поглощается, положительно.

По физическому смыслу изменение функции Гиббса (ΔG) есть работа перехода системы из данного состояния в равновесное.

Исходя из значения работоспособности системы, получены весьма важные соотношения, определяющие направления самопроизвольного (спонтанного) протекания процессов, т.е. переход системы в более устойчивое состояние.

Критерием самопроизвольного протекания процесса в данных условиях является неравенство:

$$\Delta G < 0 \qquad (4.2)$$

Термодинамическим критерием истинного равновесия является уравнение:

$$\Delta G = 0 \qquad (4.3)$$

Подробнее об истинном равновесии см. пункт 5.2.2.

В данных условиях самопроизвольное протекание процесса невозможно (*термодинамический критерий самопроизвольной неосуществимости процесса*), если:

$$\Delta G > 0 \qquad (4.4)$$

---

* Знак ΔX обозначает разность двух величин, т.е. из конечного значения величины вычитается начальное значение, так $\Delta G = G_{\text{КОН}} - G_{\text{НАЧ}}$.

В этих условиях самопроизвольно может протекать обратный процесс.

На пути к устойчивому состоянию система стремится к уменьшению (выделению) энергии, что возможно при образовании новых химических связей, т.е. соединении частиц, составляющих систему. В то же время система стремится прийти в наиболее неупорядоченное состояние, а это происходит при разъединении (перестройке) частиц. Значение ΔG характеризует результат одновременного влияния этих двух противоположных тенденций (диалектический закон единства и борьбы противоположностей).

4.2.2. Термохимия

Химические процессы протекают с выделением или поглощением энергии в различных формах; тепловая, механическая, электрическая, световая и др. (приведите примеры).

Энергетические закономерности химических реакций подчиняются первому закону термодинамики – закону сохранения энергии, согласно которому энергия в системе может переходить из одной формы в другую, но ее количество остается постоянным.

Реакции, протекающие с выделением энергии, называются *экзотермическими*, а с поглощением энергии *– эндотермическими*.

Из первого закона термодинамики вытекает, что изменение энергии изобарного химического процесса (тепловой эффект) равно изменению энтальпии (ΔH).

Согласно системе знаков, принятой в термодинамике,

изменение энтальпии экзотермической реакции отрицательно ($\Delta H < 0$), а эндотермической – положительно ($\Delta H > 0$).

Раздел химии, изучающий изменения энтальпии процессов (образование веществ, их сгорание, растворение и т.д.) называется термохимией, а уравнения реакций, в которых дано изменение энтальпии, термохимическими. При этом у формулы каждого вещества индексом указывается его состояние: газообразное (г), жидкое (ж), кристаллическое (к) или раствор (р). Справа от уравнения реакции записывается энергетическое изменение в системе (ΔH). Следует иметь в виду, что термохимические уравнения относят к тому количеству молей взаимодействующих веществ, которые указаны в уравнении реакции, поэтому допустимы дробные коэффициенты:

$$2\,H_{2(Г)} + O_{2(Г)} = 2\,H_2O_{(Г)}\,; \quad \Delta H = -\,483{,}6\ кДж$$

или

$$H_{2(Г)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(Г)} = H_2O_{(Г)}\,; \quad \Delta H = -\,241{,}8\ кДж.$$

Таким образом, для каждого конкретного случая необходимо обращать внимание на то, как написано термохимическое уравнение.

В основе термохимических расчетов лежит закон русского ученого Г.И. Гесса (1840):

изменение энтальпии реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий (пути) процесса.

Например, превращение графита в диоксид углерода может протекать или в две стадии:

$$C_{(К)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(Г)} = CO_{(Г)}; \quad \Delta H_1 = -\,110{,}5\ кДж/моль$$

$$CO_{(Г)} + \tfrac{1}{2}\,O_{2(Г)} = CO_{2(Г)}\,; \quad \Delta H_2 = -\,283{,}0\ кДж/моль$$

или сразу:

$$C_{(К)} + O_{2(Г)} = CO_{2(Г)}; \quad \Delta H_3 = -383{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

Как видно, изменение энтальпии последней реакции равно сумме изменения энтальпий двух предшествующих:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$-383{,}5 \text{ кДж/моль} = -110{,}5 \text{ кДж/моль} + -283{,}0 \text{ кДж/моль}.$$

Термохимические уравнения можно складывать как обычные алгебраические многочлены.

Из следствий закона Гесса следует, что изменение энтальпии реакции равно сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

Так для реакции

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots + a_nA_n = b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots b_mB_m$$

изменение энтальпии (тепловой эффект) равен:

$$\Delta H = b_1\Delta H_{fB1} + b_2\Delta H_{fB2} + \ldots + b_m\Delta H_{fBm} - a_1\Delta H_{fA1} - a_2\Delta H_{fA2} - \ldots - a_n\Delta H_{fAn}. \quad (4.5)$$

В общем виде:

$$\Delta H = \sum_{j=1}^{j=m} b_j \cdot \Delta H_{fB_j} - \sum_{i=1}^{i=n} a_i \Delta H_{fA_i}, \quad (4.6)$$

где a_i и b_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

ΔH_{fAi} и ΔH_{fBj} – энтальпии образования начальных (A_i) и конечных (B_j) веществ, *кДж/моль*.

Энтальпией образования вещества называется изменение энтальпии реакции образования одного моля химического соединения из простых веществ,

устойчивых в данных условиях.

Энтальпии образования простых веществ, устойчивых в данных условиях ($H_{2(Г)}$, $Al_{(К)}$, $C_{графит(К)}$ и т.д.) приняты равными нулю.

Строго говоря, для определения изменения энтальпии (теплового эффекта) реакции в уравнения (4.5) и (4.6) подставлять энтальпии образования при данных (интересующих нас) условиях. Однако, для приближенных расчетов, которые нас удовлетворяют, вполне можно пренебречь зависимостью изменения энтальпии (теплового эффекта) реакции от температуры и давления, поэтому в дальнейших расчетах мы будем пользоваться стандартными энтальпиями веществ, которые определены достаточно точно и некоторые значения приводятся в приложении 4. Также в дальнейшем, если это очевидно, то будут опущены индексы, указывающие агрегатное состояние веществ.

Пример 4.1. Исходя из реакции

$MgCO_{3(K)} = MgO + CO_2$; $\Delta H = 101{,}5$ *кДж/моль*,

рассчитать энтальпию образования $MgCO_3$.

Решение: по уравнению (4.5) определяем ΔH процесса:

$$\Delta H = \Delta H_{fMgO} + \Delta H_{fCO2} - \Delta H_{fMgCO3}.$$

Подставляя значения энтальпий образования соответствующих веществ из приложения 4, получаем:

$$101{,}5 = -601{,}5 + (-393{,}5) - \Delta H_{fMgCO3},$$

откуда $\Delta H_{fMgCO3} = -1096{,}2$ *кДж/моль*.

Пример 4.2. При сгорании одного литра водорода выделяется 12,76 *кДж*. Рассчитать энтальпию

образования воды. Какая вода получается в результате этого процесса: пар или жидкость?

Решение: уравнение реакции горения водорода

$$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O.$$

Для того чтобы изменение энтальпии равнялось энтальпии образования воды, необходимо сжечь 22,4 *л* водорода, тогда

$$\Delta H_{fHO2} = (-12{,}76)\ кДж/л \cdot 22{,}4\ л/моль = -285{,}8\ кДж/моль.$$

Знак "минус", т.к. процесс экзотермический по условию.

Сравнивая полученное значение с данными приложения 4, видим, что в нашем случае образуется жидкая вода.

<u>*Пример* 4.3.</u> Определить изменение энтальпии процесса

$$CO_2 + 4\ H_2 = CH_4 + 2\ H_2O_{(Г)}.$$

Решение: согласно уравнению (4.5)

$$\Delta H = \Delta H_{fCH4} + 2\ \Delta H_{fH2O(Г)} - \Delta H_{fCO2} - 4\ \Delta H_{fH2}.$$

Подставляя значения энтальпий образования из приложения 6 получаем:

$$\Delta H = -74{,}9 + 2 \cdot (-241{,}8) - (-393{,}5) - 4 \cdot 0 = -165{,}0\ кДж/моль.$$

4.2.3. Энтропия

Частицы, составляющие систему, находятся в постоянном движении, т.е. система обладает той или иной степенью неупорядоченности (беспорядка). Величиной, характеризующей степень беспорядка системы, служит

энтропия (S). единицей измерения энтропии является *Дж/(моль·К)*.

Энтропия вещества возрастает с увеличением температуры, усложнением молекул, при переходе из кристаллического состояния в жидкое, из жидкого состояния в газообразное, при реакциях, приводящих к увеличению числа молей газообразных молекул (увеличению объема), и т.д. Т.е. изменение энтропии указывает на структурные изменения, произошедшие в результате процесса, увеличилась или уменьшилась степень беспорядка.

Третий закон термодинамики, согласно которому при $T = 0$ *К* у абсолютного кристаллического тела $S = 0$, позволяет определить абсолютные значения энтропии веществ, некоторые значения которых приводятся в приложении 6.

Расчет изменения энтропии процесса производится по уравнению (4.7), аналогичному уравнению для расчета ΔH (4.5).

Так для реакции

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots + a_nA_n = b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots b_mB_m$$

изменение энтропии равно:

$$\Delta S = b_1\Delta S_{B1} + b_2\Delta S_{B2} + \ldots + b_m\Delta S_{Bm} - a_1\Delta S_{A1} - a_2\Delta S_{A2} - \ldots - a_n\Delta S_{An}. \quad (4.7)$$

В общем виде:

$$\Delta S = \sum_{j=1}^{j=m} b_j \cdot S_{B_j} - \sum_{i=1}^{i=n} a_i S_{fA_i}, \quad (4.8)$$

где a_i и b_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

S_{Ai} и S_{Bj} – абсолютные значения энтропий начальных (A_i) и конечных (B_j) веществ, *Дж/(моль·К)*.
Несмотря на то, что значение энтропии веществ зависит от температуры, изменение энтропии в процессе практически не зависит от температуры и для приближенных расчетов этой зависимостью можно пренебречь.

Пример 4.4. Определить изменение энтропии процесса

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl.$$

Решение: данная реакция идет без изменения числа молей газов, т.е. $\Delta V = 0$, следовательно, изменение энтропии незначительно. Согласно уравнению (4.7)

$$\Delta S = 2\,S_{HCl} - S_{H2} - S_{Cl2.}$$

Подставив значения энтропий веществ из приложения 4, получим:

$$\Delta S = 2 \cdot 187 - 131 - 223 = 20\ Дж/(моль \cdot К).$$

Обратите внимание: в отличие от энтальпии образования энтропии простых веществ не равны нулю.

Пример 4.5. Определите, как меняется структура в системе

$$CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O_{(Г)}.$$

Проверьте вывод расчетом.

Решение: структурные изменения определяются знаком изменения энтропии. Данная реакция идет с уменьшением числа молей газов (1 + 2 –1 –4 = –2),

следовательно, беспорядок в системе убывает и энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$).

Проверяем расчетом: согласно уравнению (4.7)

$$\Delta S = S_{fCH4} + 2\,S_{fH2O(Г)} - S_{fCO2} - 4\,S_{fH2}.$$

Подставляя значения энтропий веществ из приложения 4, получаем:

$\Delta S = 186 + 2 \cdot 189 - 214 - 4 \cdot 131 = -174$ *Дж/(моль·К)*.

4.2.4. Энтальпийный и энтропийный факторы процесса.

Как указывалось (пункт 4.2.1), значение функции Гиббса (ΔG) определяется двумя противоположными тенденциями: стремление системы прийти к минимуму энергии – энтальпийный фактор (ΔH) и к максимуму беспорядка ($T \cdot \Delta S$). Направление процесса определяется тем, что преобладает – энтальпийный или энтропийный фактор.

Рассмотренные термодинамические величины связаны между собой одним из основных уравнений химических термодинамики – уравнением Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \qquad (4.9)$$

Знак «минус» в уравнении (4.9) как бы олицетворяет противоположное влияние рассмотренных величин, являясь частным случаем всеобщего диалектического закона природы и общественного развития – единства и борьбы противоположностей.

При равновесии, когда энтальпийннй и энтропийный факторы процесса компенсируют друг друга ($\Delta H = T \cdot \Delta S$), уравнение (4.9) превращается в уравнение (4.3).

Уравнение (4.9) позволяет определить условия протекания процесса, его возможность, устойчивость соединений в тех или иных условиях и т.д.

Пример 4.6. Проанализируйте температурные условия протекания процесса

$$CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O_{(Г)}.$$

Решение: направление протекания процесса определяется выражениями (4.2), (4.3) и (4.4), т.е. знаком изменения функции Гиббса, которое можно рассчитать по уравнению (4.9). В примерах (4.3) и (4.5) получены значения

$$\Delta H = -\,165{,}0\ кДж/моль$$

и $\Delta S = -\,174\ Дж/(моль \cdot К) = -\,0{,}174\ кДж/(моль \cdot К)$.

Тогда уравнение (4.9) для данного процесса превращается в уравнение

$$\Delta G = -\,165{,}0 + 0{,}174 \cdot T\,,$$

которое представляет собой уравнение прямой линий в координатах ΔG и Т – так же, как и уравнение (4.9).

Чтобы построить график, необходимо найти две точки: при $T = 0\ К$ $\Delta G = \Delta H = -\,165{,}0\ кДж/моль$. Точка пересечения прямой с осью абсцисс представляет особый интерес. Здесь $\Delta G = 0$, т.е. при этой температуре система находится в равновесии. Подставляя значение $\Delta G = 0$ в уравнение (4.9) получаем:

$$\Delta H = T\Delta S \qquad (4.10)$$

В численных значениях для нашего процесса уравнение (4.10) будет записано:

$$-\,165{,}0\ кДж/моль = -\,0{,}174\ кДж/(моль \cdot К) \cdot T,$$

откуда $T = 948\ К$..

По полученным данным строим график (рис. 4.1).

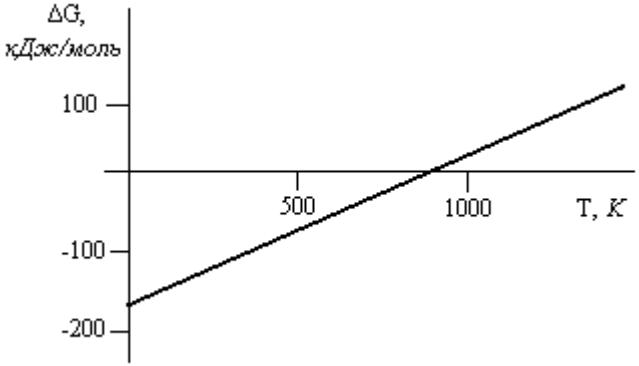


Рис. 4.1 Изменение ΔG в процессе $CO_{2(Г)} + 4H_{2(Г)} = CH_{4(Г)} + 2H_2O_{(Г)}$.

Из графика видно, что при $T < 948\ K$ $\Delta G < 0$ и в соответствии с выражением (4.2) данный процесс может протекать самопроизвольно. При $T = 948\ K$ $\Delta G = 0$ и система находится в равновесии, а при $T > 948\ K$ $\Delta G < 0$ самопроизвольное осуществление процесса невозможно (самопроизвольно может протекать обратный процесс). Чтобы осуществить данный процесс при $T > 948\ K$ необходима затрата энергии, т.е. мы должны совершить работу, равную изменению функции Гиббса при данной температуре.

В заключении отметим, что термодинамику интересует только начальное и конечное состояния системы и не интересует путь процесса. Она «разрешает » или «запрещает» протекание процесса в данных условиях и ничего не говорит о его скорости, т.е. протекает он в действительности или нет. Порой между

принципиальной и практической осуществимостью процесса лежит «дистанция огромного размера».

4.4. Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: калориметр, технохимические весы, секундомер, мерная посуда, NaOH 1 Н раствор, НС1 1 Н раствор, сухие соли.

Калориметрический опыт

Все измерения энтальпий процессов проводятся в калориметрах, которые могут иметь различные конструкции. Простейший калориметр, изображенный на рис. 2, представляет собой два стакана, вставленных друг в друга, для уменьшения теплообмена между ними помещен слой теплоизолятора (1), сверху калориметр закрыт крышкой, в которую вставлены термометр (2) и мешалка (3). Исследуемый процесс проводят во внутреннем стакане при непрерывном перемешивании, одновременно фиксируя температуру.

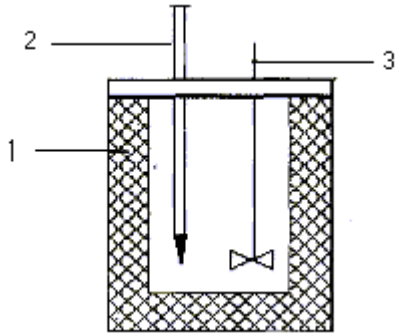


Рис. 2. Простейший калориметр:
1 – термоизолирующая прокладка, 2 – термометр, 3 –

мешалка

Калориметрический (термохимический) опыт состоит из трех периодов:

1) *предварительный* - в этом периоде устанавливается теплообмен между калориметром, подготовленным к проведению исследуемой реакции, и окружающей средой (продолжительность периода составляет 5 *минут);*

2) *главный* - в этом периоде выделяется или поглощается тепло в результате протекания исследуемой реакции (продолжительность периода определяется самой реакцией, в данной работе он приблизительно равен 3 *минутам*);

3) *заключительный* - в этом периоде устанавливается теплообмен между калориметром после окончания реакции и окружающей средой (продолжительность периода составляет 5 *минут).*

График изменения температуры во времени всех трех периодов носит название *температурной кривой калориметрического опыта* (рис. 3). Построение этой кривой НЕОБХОДИМО в каждом калориметрическом опыте для нахождения действительного перепада температур, т.е. того перепада температур, который был бы при отсутствии теплообмена с окружающей средой. Как найти действительный перепад температур, будет описано ниже.

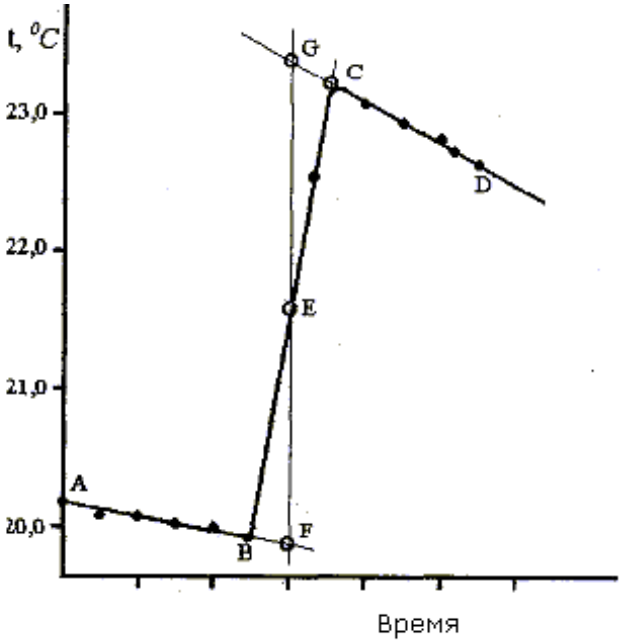


Рис. Температурная кривая калориметрического опыта.

Энтальпию изучаемого процесса рассчитывают из уравнения теплового баланса по формуле

$$\Delta h = (m_1 \cdot c_1 + n_2 \cdot c_2. + ... + m_n \cdot c_n) \cdot \Delta t, \qquad (4.11)$$

где Δh - изменение энтальпии в результате реакции между взятыми массами компонентов, *Дж;*

m_i - масса i-го компонента, *г;*

c_i - удельная теплоемкость i-го компонента, *Дж/(г • К);*

Δt - действительный перепад температуры, находится из температурной кривой калориметрического опыта, *°С* (разницу температур можно подставлять в градусах Цельсия, т. к. численно $\Delta t = \Delta T$).

Полученное значение энтальпии пересчитывают на один моль вещества (чаще всего исходного).

Опыт 4.1 **Определение энтальпии реакции нейтрализации**

Реакция нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием сопровождается одним и тем же изменением энтальпии ($\Delta H = -55{,}9$ *кДж/моль*). Этот факт объясняется тем, что взаимодействие сильных кислот и оснований, в ходе которого ионы водорода и гидроксида соединяются в молекулы воды, протекает практически до конца и сводится к одному и тому же процессу:

$$HCl_{(р\text{-}р)} + NaOH_{(р\text{-}р)} = NaCl_{(р\text{-}р)} + H_2O_{(ж)};\ \Delta H = -55{,}9\ кДж/моль;$$

$$H_2SO_{4(р\text{-}р)} + 2KOH_{(р\text{-}р)} = Na_2SO_{4(р\text{-}р)} + 2\ H_2O_{(ж)};\ \Delta H = -111{,}8\ кДж/моль,$$

а в ионно-молекулярном виде для обоих процессов:

$$H^+_{(р\text{-}р)} + OH^-_{(р\text{-}р)} = H_2O_{(ж)};\ \Delta H = -55{,}9\ кДж/моль.$$

Таким образом, энтальпия образования 1 *моля* жидкой воды из ионов равна энтальпии нейтрализации 1 *моля* эквивалентов сильной кислоты 1 *молем* сильного основания.

При нейтрализации разбавленного раствора слабой кислоты или слабого основания процесс нейтрализации сопровождается изменением энтальпии диссоциации слабого электролита, а иногда и эффектом гидратации ионов. Реакции нейтрализации, в которых хотя бы одно из веществ является слабым электролитом, протекают не до конца:

$$CH_3COOH_{(р\text{-}р)} + KOH_{(р\text{-}р)} \leftrightarrows CH_3COOK_{(р\text{-}р)} + H_2O_{(ж)};$$

$$CH_3COOH_{(р-р)} + OH^-_{(р-р)} \leftrightarrows CH_3COO^-_{(р-р)} + H_2O_{(ж)}.$$

Следовательно, изменение энтальпии таких реакций отличается от указанной выше величины.

В сухой внутренний стакан калориметра наливают 100 *мл* раствора NaOH, концентрацией равной 1 *моль/л,* закрывают крышкой и измеряют температуру раствора с точностью до 0,1 °С, в течение 5 *мин* (предварительный период). Затем быстро приливают 100 *мл* раствора НС1, концентрацией равной 1 *моль/л,* и продолжают с той же точностью записывать изменение температуры в течение 7 *мин* (за это время закончатся главный и заключительный периоды). Результаты сведите в таблицу 4.1.

Таблица 4. 1

Изменение температуры в реакции нейтрализации

Время, *мин*	0,5	1,0	1,5	…	5,0*	…
Температура,						

По полученным данным постройте температурную кривую калориметрического опыта (см. рис. 3) и определите действительный перепад температур *(Δt).*

Участки АВ и CD (рис. 3) показывают изменение температуры *("температурный ход")* соответственно в начальном и заключительном периодах опыта; как правило, эти зависимости линейные, а угол наклона прямых может быть любым, т.к. он зависит от множества внешних условий. Участок ВС характеризует температурный ход в главном периоде опыта. Для

---

* начало главного периода опыта (точка В на рис. 3).

нахождения действительного перепада температур (Δt) отрезок ВС делится пополам (точка Е). Через точку Е проводится прямая, параллельная оси температур, и определяются ее точки пересечения с продолжениями температурных ходов начального и заключительного периодов (точки F и G). *Разница температур между точками G и F является искомым действительным перепадом температур* (Δt):

$$\Delta t = t_G - t_F, \qquad (4.12)$$

где t_G и t_F - соответственно температура в точках G и F. Расчет энтальпии реакции нейтрализации проводится по формуле:

$$\Delta H_R = \frac{V \cdot \rho \cdot \Delta t}{n} \qquad (4.13)$$

где ΔH_R – энтальпия реакции нейтрализации, *кДж/моль;*

V – суммарный объем кислоты и щелочи, *мл;*

ρ – плотность раствора, принять $\rho = 1$ *г/мл,*

c – удельная теплоемкость раствора, принять $c = -4{,}2$ *Дж/(г -К);*

n – число молей эквивалентов кислоты (или щелочи), участвующих в реакции, в данном опыте $n = 0{,}1$ *моль.*

Рассчитайте относительную ошибку опыта.

Опыт 4.2. **Определение энтальпии растворения соли**

Энтальпия растворения соли определяется суммой двух величин: энергией разрушения кристаллической решетки (эндотермический процесс, $\Delta H > 0$) и энтальпией сольватации ионов соли молекулами растворителя или энтальпией гидратации, если растворитель - вода (экзотермический процесс, $\Delta H < 0$).

Энтальпия растворения ($\Delta H_Р$) может быть положительной или отрицательной, в зависимости от того, какой эффект преобладает.

Энтальпия растворения зависит от количества растворителя и, чтобы удобно было сравнивать энтальпии растворения различных солей, принято различать *интегральную и дифференциальную* энтальпии растворения.

Интегральной энтальпией растворения называется изменение энтальпии процесса растворения 1 *моля* соли в *n молях* растворителя.

Дифференциальной энтальпией растворения называется изменение энтальпии процесса растворения 1 *моля* соли в бесконечно большом количестве растворителя.

В работе предлагается определить интегральную энтальпию растворения соли (по указанию преподавателя).

На технохимических весах отвешивают навеску соли с точностью ± 0,01 *г* (масса навески около 10 *г).* Во внутренний стакан калориметра наливают 200 *мл* дистиллированной воды и измеряют ее температуру через каждые 0,5 *мин* в течение пяти минут (предварительный период). Затем аккуратно высыпают навеску соли в стакан и интенсивно перемешивают раствор. Одновременно с интервалом в 0,5 *мин* записывают показания термометра в течение 12 *мин* (главный и заключительный периоды). Результаты наблюдений снести в таблицу (см. табл. 1).

Постройте температурную кривую опыта и определите действительный перепад температур. Однако иногда растворение может происходить относительно

медленно, и главный период затягивается, в результате чего кривая становится "размытой" (рис. 4).

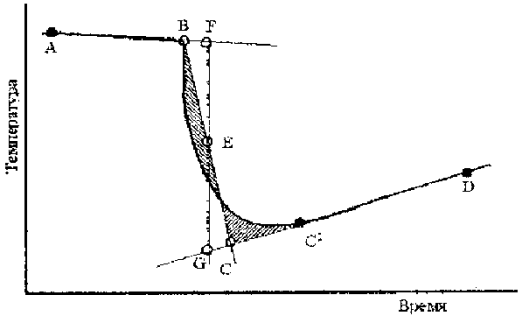


Рис. 4. Температурная кривая калориметрического опыта с продолжительным главным периодом.

На рис.4 участок АВ показывает изменение температуры и предвари тельном периоде опыта. ВС' – в главном и С'D – в заключительном периодах. Для нахождения действительного перепада температур проводят прямую ВС таким образом. чтобы площади заштрихованных областей были равны. Отрезок ВС делят пополам (точка F) и продолжают так же, как было описано выше.

$$\Delta t = t_G - t_F, \qquad (4.12)$$

Энтальпию растворения рассчитывают по формуле:

$$\Delta H_P = \frac{(m_c + m_{H_2O})\cdot c\cdot \Delta t}{M_r} \qquad (4.13)$$

где ΔH_P – энтальпия растворения соли, *кДж/мачь;*
$m_{,}$. - масса соли, *г*;
m_{H2O} – масса воды, численно равная ее объему, *г*;

c - удельная теплоемкость раствора, принять *c* = –4,2 *Дж/(г·К);*

M_r – мольная масса соли, *г/моль.*

Рассчитайте разведение соли: число молей воды на один моль соли.

4.4 Задачи

4.4.1 Определить энтальпию образования SO_2, если при сгорании 8 *г* серы выделяется 148,5 *кДж.*

4.4.2. Не прибегая к расчету, построить график зависимости ΔG то *T* для реакции

$$C_6H_{12} = 6\,C + 6\,H_2\ .$$

Проверить свои выводы расчетом. Проанализировать температурные условия протекания процесса.

4.4.3. По какому пути будет разлагаться нитрат серебра при нагревании:

$$AgNO_3 \rightarrow 1/2\ AgO + NO_2 + 1/4\ O_2$$

или

$$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + 1/2\ O_2\ ?$$

Лабораторная работа №5
Химическая кинетика

Цель работы: ознакомление с факторами, влияющими на скорость химических реакций, состоянием химического равновесия, принципом Ле-Шателье и экспериментальное определение энергии активации химического процесса и температурного коэффициента реакции.

5.1. Вопросы для подготовки к собеседованию

5.1.1. Какова цель изучения данной темы?

5.1.2. Что изучает химическая кинетика? Что такое скорость химической реакции и каков механизм ее протекания?

5.1.3. В чем сущность закона действия масс? Каков физический смысл константы скорости реакции?

5.1.4.Объясните большое возрастание скорости реакции при незначительном увеличении температуры.

5.1.5. Какая величина определяет скорость химической реакции? Почему? Что такое энергия активации? Энергетическая диаграмма реакции.

5.1.6. В чем сущность теории "активированного комплекса"? Объясните на ее основе действие катализатора.

5.1.7. Как протекают гетерогенные процессы? Приведите примеры таких процессов. Каков их механизм?

5.1.8. Какова скорость протекания ионных реакций, реакций между ковалентными молекулами? Ответ обоснуйте.

5.1.9. Как протекают химические реакции?

5.1.10.Радикально-цепные реакции и их роль в природе и технике.

5.1.11.Объясните сущность понятий "химическое равновесие", "обратимые реакция".

5.1.12. Что такое константа равновесия, каков ее физический смысл?

5.1.13. Дайте объяснение зависимости K_P от ΔG (уравнение изотермы химической реакции).

5.1.14. Дайте характеристику основных признаков химического равновесия.

5.1.15. Объясните термин "смещение химического равновесия". Можно ли прогнозировать направление и глубину смещения этого равновесия? Каким образом?

5.1.16. Рассмотрите возможности управления химическим процессом. Каков смысл и значение принципа Ле-Шателье?

5.1.17. Рассмотрите влияние различных факторов (концентрация, температура, давление) на смещение химического равновесия.

5.1.18. Как определить выход продукта реакции?

5.1.19. Насколько полно протекают химические реакции и как объяснить максимальный выход продуктов?

5.2. Теоретическое введение

5.2.1. Скорость химических реакций

Скоростью химического процесса называется изменение концентраций любого вещества, участвующего в реакции, за единицу времени

$$u = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \qquad (5.1)$$

где u – средняя скорость процесса, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$,

$\Delta\tau$ – промежуток времени, с,

Δc – изменение концентрации вещества, моль·л$^{-1}$.

Скорость процесса можно определять по изменению концентрациилюбого вещества как начальных так и конечных., причем., если скорость определяется по изменению концентрации исходного вещества, то в выражении (5.1) берется знак "минус", а если по изменению концентрации конечного вещества, то берется знак "плюс".

Скорость химических процессов зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых они протекают: концентрации, температуры, катализатора и т.д.

Химический процесс протекает лишь при столкновении молекул реагирующих веществ, следовательно, чем больше концентрация веществ, тем больше число столкновений между молекулами, т.е. выше скорость реакции.

Согласно *закону действия масс* (закону Гульберга и Вааге), *скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ.*

Так для процесса

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots + a_nAn = b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots + b_mB_m$$

скорость реакции будет равна:

$$u = k \cdot [A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2} \cdot \ldots \cdot [A_n]^{a_n}, \qquad (5.2)$$

где u – скорость реакции, *моль·л*$^{-1}$·*с*$^{-1}$;

$[A_1]$, $[A_2]$, ..., $[A_n]$ – концентрации веществ A_1, A_2, …, A_n, *моль·л*$^{-1}$;

a_1, a_2, …, a_n – соответствующие стехиометрические коэффициенты;

k – константа скорости реакции.

Если концентрации реагирующих веществ будут равны 1 *моль/л,* тогда $u = k$.

Следовательно, *константа скорости реакции – есть скорость такой реакции, когда концентрации реагирующих веществ раны 1 моль/л.*

Для каждого процесса при данной температуре константа скорости реакции является величиной постоянной и характеризует влияние природы реагирующего вещества на скорость реакции.

Закон действия масс позволяет вычислить изменение скорости реакции с изменением концентрации реагирующих веществ.

<u>*Пример* 5.1.</u> Начальные концентрации веществ А и В соответственно равны 0,1 и 0,3 *моль/л,* константа скорости реакции А + 2В = С равна 0,013 *с*$^{-1}$·*(моль/л)*$^{-2}$. Каковы скорости реакции в начальный момент и когда концентрация вещества А будет равна 0,03 *моль/л*?

Решение: запишем выражение закона действия масс (5.2) для данной реакции:

$$u = k\,[A][B]^2. \qquad (5.3)$$

Скорость реакции в начальный момент будет равна:

$$u_0 = 0{,}13 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}3^2 = 0{,}0012\ моль/(л \cdot с)^{-1}.$$

Чтобы решить вторую часть задачи, необходимо найти концентрацию вещества В. Как видно из условия задачи вещества А прореагировало 0,1 – 0,03 = 0,07 *моля*. По уравнению реакции один моль вещества А реагирует с двумя молями вещества В, а 0,07 моля вещества А прореагирует с 0,14 молями вещества В, т.е. концентрация вещества В в этот момент будет равна 0,3 – 0,14 = 0,16 *моль/л*. Подставляя необходимые концентрации в уравнение, получаем:

$$u_1 = 0{,}13 \cdot 0{,}03 \cdot 0{,}16^2 = 0{,}0001\ моль/(л \cdot с)^{-1}.$$

Пример .2. Как изменится скорость реакции $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$, если:

1. одновременно увеличить концентрацию азота в 2 раза, а водорода уменьшить в 2 раза,
2. увеличить объем системы в 2 раза,
3. увеличить давление в системе в 2 раза?

Решение: запишем выражение закона действия масс (5.3) для данной реакции:

$$u = k\,[N_2]^2 \cdot [H_2]^3. \qquad (5.3)$$

Пусть начальные концентрации N_2 и H_2 будут соответственно a и b, тогда $u_0 = k \cdot a^2 \cdot b$.

1. В этом случае концентрации будут $[N_2] = 2a$ и $[H_2] = b/2$. Подставляя эти значения в выражение (), получаем:

$$u_1 = k \cdot 2a \cdot (b/2)^3 = k \cdot a^2 \cdot b/4.$$

Следовательно, в этом случае скорость уменьшилась в 4 раза.

2. Увеличение объема равносильно уменьшению концентрации во столько же раз (см. определение

концентрации в работе 3), тогда концентрации будут $[N_2] = a/2$ и $[H_2] = b/2$. Подставляя эти значения в выражение (), получаем:

$$u_2 = k \cdot a/2 \cdot (b/2)^3 = k \cdot a^2 \cdot b/16.$$

Следовательно, в этом случае скорость уменьшится в 16 раз.

3. Увеличение давления вызовет увеличение концентрации газообразных веществ во столько же раз. Новые концентрации будут соответственно равны концентрации будут $2a$ и $2b$, а новое значение скорости будет

$$u_3 = k \cdot 2a \cdot (2\,b)^3 = 16\,k \cdot a^2 \cdot b.$$

Сравнивая u_0 и u_3 , видим, что при увеличении давления в 2 раза скорость данной реакции возросла в 16 раз.

Существенное влияние на скорость реакции оказывает температура. Согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции при повышении температуры на каждые 10 градусов увеличивается в 2…4 раза, т.е.

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \qquad (5.4)$$

где u_1 и u_2 – скорости процесса при температурах t_1 и t_2 ;

k_1 и k_2 – константы скорости процесса при температурах t_1 и t_2 ;

γ – температурный коэффициент скорости реакции. Он показывает, во сколько раз изменится скорость реакции при изменении температуры на 10 градусов.

Пример 5.2. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры на 40°, если температурный коэффициент $\gamma = 2$?

Решение: подставим данные задачи в уравнение (5.4)

$$\frac{u_2}{u_1} = 2^{\frac{-40}{10}} = \frac{1}{16}$$

Следовательно, скорость реакции уменьшится в 16 раз,

Несмотря на громадное число столкновений между молекулами реагирующих веществ ($1 \cdot 10^9$ соударений в I *см*^{3}/*с*), лишь незначительное их число приводит к акту химической реакции (в среднем I соударение из $3 \cdot 10^{18}$). Химическое взаимодействие происходит при столкновении тех молекул, у которых запас энергии выше, чем некоторый запас энергии, называемой энергией активации (E^*).

<u>*Энергия активации*</u> – это разность между наименьшим избыточным запасом энергии, необходимым для взаимодействия, и средним запасом энергии молекул. Чем больше в системе "активных" молекул, тем выше скорость реакции. Чем выше энергия активации, тем, разумеется, меньшее число молекул будет обладать этим избыточным запасом энергии и тем ниже будет скорость реакции.

Энергия активации связана с константой скорости реакции следующим уравнением

$$k = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}, \qquad (5.5)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, учитывающий строение вещества;

R – универсальная газовая постоянная ;
T – температура, K;
E^* – энергия активации процесса, *Дж/моль*;
e – основание натуральных логарифмов.

5.2.2. Химическое равновесие

Химические реакции, при которых исходные вещества целиком превращаются в продукты реакции, называются необратимыми. Например:

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

Большинство же химических реакций одновременно протекают в двух противоположных направлениях - прямом и обратном (за счет взаимодействия продуктов реакции). Такие реакции называются обратимыми. Примером обратимого процесса может служить реакция синтеза аммиака:

$$N_2 + 3\ H_2 \leftrightarrows 2\ NH_3$$

В уравнении обратимой реакции знак равенства заменяют стрелками. Реакцию, идущую слева направо, называют прямой, а справа налево – обратной. В общем виде уравнение обратимой реакции можно записать:

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots + a_nAn = b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots + b_{nь}B_m$$

В соответствии с законом действующих масс скорость прямой реакции равна

$$\vec{u} = \vec{k} \cdot [A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2} \cdot \ldots \cdot [A_n]^{a_n}, \qquad (5.6)$$

а скорость обратной реакции равна

$$\overleftarrow{u} = \overleftarrow{k} \cdot [B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2} \cdot \ldots \cdot [B_m]^{b_m}, \qquad (5.7)$$

В формулах (5.6) и (5.7) $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$ – константы скорости соответственно прямой и обратной реакций.

В связи с уменьшением концентрации начальных веществ скорость прямой реакции будет уменьшаться, а поскольку концентрации продуктов прямой реакции будут возрастать, то скорость обратной реакции также будет увеличиваться (рис. 5.1).

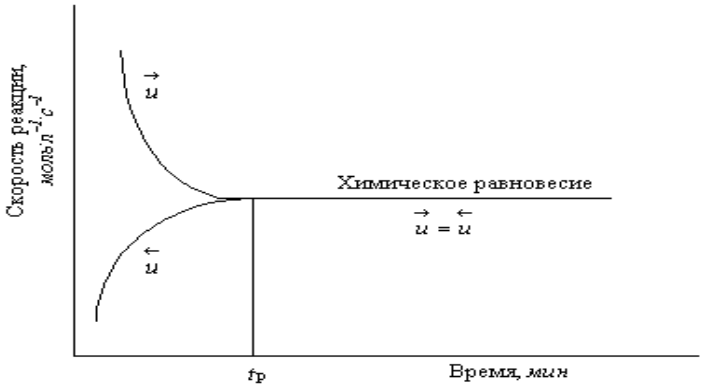


Рис. 5.1. Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени

В некоторый момент времени ($t_р$) скорости прямой и обратной реакций становятся равными ($\vec{u} = \overleftarrow{u}$) – наступает момент химического равновесия.

Химическое равновесие является истинным (устойчивым) равновесием, которое характеризуется следующими признаками:

$$\Delta G = 0 \qquad (5.8)$$

$$\vec{u} = \overleftarrow{u} \qquad (5.9)$$

$$[A_1],[A_2],\ldots,[A_n],\ [B_1],[B_2],\ldots,[B_m] = const \qquad (5.10)$$

Уравнение (5.8) *является* ***термодинамическим****, а* (5.9) ***кинетическим*** *критериями истинного равновесия.*

Химическое равновесие – динамическое равновесие, т.е. и прямая и обратная реакции протекают с одинаковой скоростью, в результате чего концентрации веществ не изменяются во времени, не происходит выделения или поглощения тепла (ΔH =0).

Приравнивая уравнения (5.8) и (5.9), получим

$$\vec{k}\cdot[A_1]^{a_1}\cdot[A_2]^{a_2}\cdot\ldots\cdot[A_n]^{a_n} = \overleftarrow{k}\cdot[B_1]^{b_1}\cdot[B_2]^{b_2}\cdot\ldots\cdot[B_m]^{b_m}, \qquad (5.11)$$

где $[A_i]$, $[B_j]$ – концентрации веществ в момент химического равновесия (равновесные концентрации), *моль/л.*.

Из уравнения (5.14) вытекает

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[B_1]^{b_1}\cdot[B_2]^{b_2}\cdot\ldots\cdot[B_m]^{b_m}}{[A_1]^{a_1}\cdot[A_2]^{a_2}\cdot\ldots\cdot[A_n]^{a_n}}. \qquad (5.12)$$

Но для данных веществ и при постоянной температуре константы скорости прямой и обратной реакций также являются постоянными, следовательно,

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K \qquad (5.13)$$

Величина K называется константой химического равновесия**.** Она зависит от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от концентрации.

Какие бы концентрации реагирующих веществ (исходных и продуктов) ни брали, равновесие установится только тогда, когда будет выполняться условие:

$$K = \frac{[B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2} \cdot \ldots \cdot [B_m]^{b_m}}{[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2} \cdot \ldots \cdot [A_n]^{a_n}}. \qquad (5.14)$$

Константа химического равновесия показывает во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции при постоянной температуре и концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Уравнение (5.14) представляет математическое выражение закона действующих масс для обратимых процессов.

Пример 5.4. Написать математическое выражение констант равновесия для следующих реакций:

1. $N_2 + 3\,H_2 \leftrightarrows 2\,NH_3$;
2. $Fe_2O_3 + 3\,CO \leftrightarrows 2\,Fe + 3\,CO_2$.

Решение: в соответствии с уравнением (5.14) можно записать:

$$K_1 = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

$$K_2 = \frac{[CO_2]^3}{[CO]^3}$$

т.к. данная система гетерогенная и скорости прямой и обратной реакций не зависят от концентраций Fe_2O_3 и Fe.

Влияние изменения условий на положение равновесия определяется правилом, которое получило название принципа Ле-Шателье или принципа подвижного равновесия: если на систему, находящуюся в истинном равновесии, оказывают воздействие извне путем изменения какого-либо из. условий, определяющих положение равновесия (обычно температура, давление или концентрации веществ), то равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия.

Противодействуя произведенному изменению, система переходит из одного состояния равновесия в другое отвечающее новым условиям. Это связано с тем, что внешнее воздействие в разной степени изменяет скорость двух взаимно противоположных процессов. Следовательно, если мы увеличим концентрацию одного из веществ, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая уменьшит концентрацию этого вещества; если мы увеличим температуру, то, равновесие сместится в сторону той реакции, которая идет с поглощением тепла, т.е. в сторону эндотермической реакции; если мы увеличим давление, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая идет с уменьшением давления, т.е. в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ.

Пример . Как можно повысить выход аммиака по реакции:

$$N_2 + 3\,H_2 \leftrightarrows 2\,NH_3;\ \Delta H = -96{,}2\ \textit{кДж/моль?}$$

Решение: чтобы повысить выход аммиака, необходимо сдвинуть равновесие этой системы в сторону прямой реакции, т.е. вправо. Этого можно добиться изменяя условия протекания процесса (c_i, P,, 7').
Если мы увеличим концентрации азота и водорода или уменьшим концентрацию аммиака (будем выводить из сферы реакции), то согласно принципу Ле-Шателье, равновесие сдвинется вправо.

Данная реакция экзотермическая*, следовательно, понизив температуру, равновесие сдвинется также вправо. В ряде задач значение ΔH может быть не указано, тогда его придется вычислять на основании следствия закона Гесса.

Прямая реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ, т.е. с уменьшением давления (уравнение Клапейрона-Менделеева), следовательно, чтобы повысить выход аммиака, нужно увеличить давление.

Это можно показать и расчетом. Пусть в момент равновесия концентрации азота, водорода и аммиака соответственно будут равны a, b ,и c, тогда скорости реакции будут:

$$\vec{u}_1 = \vec{k} \cdot a \cdot b^3; \quad \overleftarrow{u}_1 = \overleftarrow{k} \cdot c^2.$$

Увеличение давления, допустим, в 3 раза равнозначно увеличению концентраций газообразных веществ также в 3 раза, и новые скорости будут равны

$$\vec{u}_2 = \vec{k} \cdot 3a \cdot (3b)^3 = 81\vec{k} \cdot a \cdot b^3; \quad \overleftarrow{u}_2 = \overleftarrow{k} \cdot (3b)^2 = 9\vec{k} \cdot c^2,$$

---

*Не надо забывать, что тепловой эффект экзотермической реакции отрицателен (ΔH <0), а эндотермической – положителен (ΔH>0).

т.е. скорость прямой реакции возрастет в 81 раз, а обратной только в 9**,** следовательно, равновесие сместится вправо.

5.3. Экспериментальная часть

Опыт 5.I Определение энергии активации процесса.

Приборы и реактивы: пробирки, стаканчик, термометр, секундомер, мерная посуда, растворы $Na_2S_2O_3$ и H_2SO_4.

Для изучения кинетических закономерностей протекания химических процессов воспользуемся реакцией между тиосульфатом натрия и серной кислотой

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2S_2O_4 + SO_2 + S + H_2O.$$

Скорость протекания этой реакции можно определить по помутнению раствора (опалесценции), которое вызывается выпадающей в осадок серой. Помутнение становится заметным только тогда, когда концентрация сери достигнет определенной величины (≈ I *мг/л*).

Для определения энергии активации и температурного коэффициента скорости реакции необходимо определить значения констант скорости реакции, по крайней мере, при двух температурах. Первые три измерения проводятся при комнатной температуре: $t_1 = t_{\text{лаборатории}}$. Следующие три измерения проводятся при повышенной температуре $t_2 = t_1 + \Delta t$. Значение Δt выбирается произвольно и должно быть от 12 до 20°С. Во всех случаях объем кислоты остается постоянным.

В соответствии с таблицей 5.1 (номер варианта указывает преподаватель) в три пробирки налить необходимый объем серной кислоты, в другие три

пробирки налить, требуемые объемы тиосульфата натрия и воды. Слить попарно растворы тиосульфата натрия и серной кислоты в стеклянный стаканчик, каждый раз отмечая время появления опалесценции.

Для определения константы скорости реакции при другой температуре необходимо повторить те же измерения при повышенной, но одинаковой температуре $t_2 = t_1 + \Delta t$ (значение Δt равно от 10 до 20°С). Возьмите пробирки с серной кислотой и тиосульфатом натрия и, опустив их в керамический стакан с горячей водой, нагрейте до необходимой температуры (термометр должен быть в пробирке с кислотой), и сразу же проводите измерения.

Результаты также сведите в табл. 5.1.

Обработка результатов эксперимента

Скорость исследуемого процесса равна

$$u = \Delta[S] / \Delta\tau,$$

где $\Delta[S]$ – изменение концентрации серы до начала помутнениия раствора, $\Delta[S] \approx$ I *мг/л*;

$\Delta\tau$ – промежуток времени от начала опыта до появления опалесценции, *с*.

Согласно закону действия масс, скорость этого процесса равна

$$u = k \cdot [Na_2S_2O_3] \cdot [H_2SO_4]$$

Объединяя уравнения (5.19) и.(), получим

$$\Delta[S] / \Delta\tau = k \cdot [Na_2S_2O_3] \cdot [H_2SO_4]$$

Результаты наблюдений сведите в таблицу (см. табл 5.1).

Таблица 5.1

Объем реактивов для приготовления рабочих растворов в опыте 5.1, мл

Вариант	H_2SO_4	Опыт 5.1.1		Опыт 5.1.2		Опыт 5.1.3	
		$Na_2S_2O_3$	H_2O	$Na_2S_2O_3$	H_2O	$Na_2S_2O_3$	H_2O
1	4	4	17	9	12	14	7
2	4	5	16	10	11	15	6
3	4	6	15	11	10	16	5
4	4	7	14	12	9	17	4
5	5	4	16	9	11	14	6
6	5	5	15	10	10	15	5
7	5	6	14	11	9	16	4
8	5	7	13	12	8	17	3
9	6	4	15	9	10	14	5
10	6	5	14	10	9	15	4
11	6	6	13	11	8	16	3
12	6	7	12	12	7	17	2
13	7	4	14	9	9	14	4
14	7	5	13	10	8	15	3
15	7	6	12	11	7	16	2
16	7	7	11	12	6	17	1

Учитывая, что концентрации исходных растворов и общий объем реагирующей смеси постоянны, уравнение (5.21) можно представить в виде

$$0{,}8 / \Delta\tau = k \cdot V_K \cdot V_T, \qquad (5.22)$$

где 0,8 - коэффициент пересчета, учитывающий концентрацию серы, при которой становится заметной опалесценция, разбавление и концентрации исходных растворов;

V_K – объем серной кислоты, *мл*;

V_T – объем тиосульфата натрия, *мл*.

По экспериментальным данным постройте график в координатах: по оси абсцисс V_T (объем тиосульфата натрия) и по оси ординат $1/\Delta\tau$ (величина, обратная времени). В каждом варианте объем серной кислоты постоянный, тогда в этих координатах уравнение (5.22) представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат с тангенсом угла наклона, равным $kV_K/0{,}8$. Пример построения графика приведен на рис. 5.2. Отклонения экспериментальных точек от прямой будут соответствовать ошибке эксперимента.

Численное значение константы скорости исследуемой реакции находится по уравнению (5.23), полученному на основании метода наименьших квадратов.

$$k = \frac{0{,}8 \cdot \theta}{V_K \cdot \Psi}, \qquad (5.23)$$

где $\theta = 1/\Delta\tau_1 + 1/\Delta\tau_2 + 1/\Delta\tau_3$;

$\Delta\tau_1$, $\Delta\tau_2$, $\Delta\tau_3$ – время соответственно в первом, втором и третьем опытах, *с*;

$\psi = V_{T1} + V_{T2} + V_{T3}$;

V_{T1}, V_{T2} , V_{T3} – объем тиосульфата натрия в соответствующих опытах, *мл*.

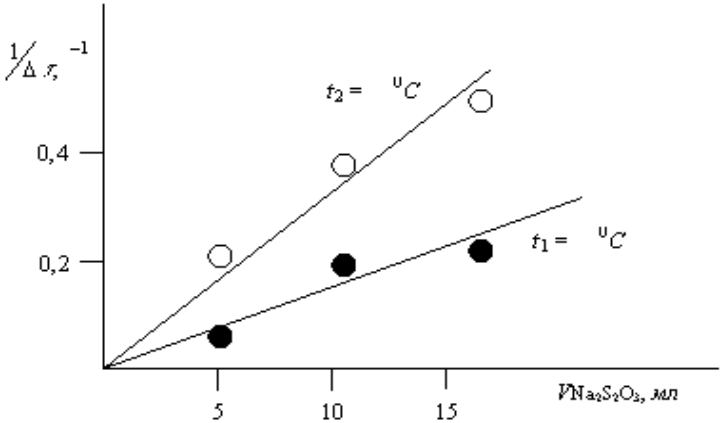


Рис. 5.2. Зависимость скорости реакции от концентрации

Таблица 5.2

Результаты эксперимента по определению константы скорости

Номер опыта	Температура, ^0C	Объем H_2SO_4, V_K *мл*	Объём H2O, мл	Объем $Na_2S_2O_3$, V_T *мл*	Время появления опалесценции, Δτ, *с*	$1/\Delta\tau$, c^{-1}
1						

2						
3						
Сумма			ψ =		θ =	
4						
5						
6						
Сумма			ψ =		θ =	

Прологарифмируем уравнение (5.23)

$$\ln k = \ln A - \frac{E^*}{R \cdot T} \qquad (5.24)$$

Зная значение константы скорости реакции при двух температурах, из уравнений типа (5,24) рассчитывается энергия активации:

$$E^* = R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \qquad (5.25)$$

Самостоятельно получите это уравнение.

По уравнению (5.4) рассчитайте температурный коэффициент реакции.

Опыт 5.3. Определение порядка реакции
(только для специальности 33.02 «Инженерная защита окружающей среды»)

Приборы и реактивы: газометрическая установка, секундомер, растворы H_2O_2 и катализатора, мерная посуда.

Экспериментальная часть

Истинная скорость процесса определяется выражением

$$u = -\frac{dc}{d\tau} \qquad (5.26)$$

где u – скорость процесса,

c – концентрация исходного вещества,

τ – время.

С другой стороны:

$$u = k \cdot \Delta c, \qquad (5.27)$$

где k – константа скорости процесса,

Δc – движущая сила процесса, которая определяется по закону действующих масс как произведение концентраций реагирующих веществ в данный момент времени (текущих концентраций).

Так для реакции

$$aA + bB \rightarrow \text{продукты реакции}$$

$$\Delta c = c_A^m \cdot c_B^p, \qquad (5.28)$$

где c_A и c_B – текущие концентрации веществ А и В,

m и p – соответственно порядок реакции по веществам А и В.

Общий порядок реакции (n) равен:

$$n = m + p \qquad (5.29)$$

Различают реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка.

Нулевой порядок встречается главным образом среди гетерогенных реакции, скорость таких процессов остается постоянной во времени.

Часто обнаруживается дробный порядок. Это свидетельствует о более сложном протекании реакции, чем предполагается. Дробный порядок указывает на протекание сложных процессов: обратимых, параллельных, сопряженных, последовательных.

Существует несколько способов определения порядка реакции. Рассмотрим реакцию, протекающую по уравнению

$$aA \rightarrow \text{продукты реакции}$$

Из уравнений (5.26) и (5.27) получаем:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A^n . \qquad (5.30)$$

Разделяем переменные

$$-\frac{dc_A}{c^n} = k \cdot d\tau . \qquad (5.31)$$

Здесь и в дальнейшем индекс "А" опущен, т.е. c – концентрация исходного вещества (А). Время необходимое для достижения необходимой концентрации вещества А (степени превращения) можно найти, интегрируя уравнение (5.31).

Найдем время полураспада ($\tau_{1/2}$) вещества А, т.е. момент, когда текущая концентрация вещества А будет равна половине начальной ($c = c_0 / 2$) для реакций нулевого ($n = 0$), первого ($n = 1$) и второго ($n = 2$) порядков. Реакции третьего порядка, как встречающиеся очень редко рассматривать не будем.

Реакции нулевого порядка.

Интегрируем уравнение (5.31) при $n = 0$:

$$\int -dc = \int k \cdot d\tau \qquad (5.32)$$

$$-c = k\tau + Const. \qquad (5.33)$$

Постоянную интегрирования находим из начальных условий. В начальный момент ($\tau = 0$) концентрация вещества А равна его начальной концентрации ($c = c_0$). Т.е. для реакции нулевого порядка $Const = -c_0$.

Подставляем значение постоянной интегрирования в уравнение (5.33) и получаем кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка:

$$-c = k\tau - c_0. \qquad (5.34)$$

Находим время полураспада:

$$-c_0/2 = k\tau_{1/2} - c_0. \qquad (5.35)$$

Откуда время полураспада для реакции нулевого порядка равно

$$\tau_{1/2} = 2\,k/c \qquad (5.36)$$

Реакции первого порядка.

Интегрируем уравнение (5.31) при $n = 1$:

$$\int -\frac{dc}{c} = \int k \cdot d\tau \qquad (5.37)$$

$$-\ln c = k\tau + Const_1. \qquad (5.38)$$

Подставляя начальные условия, находим $Const_1 = -\ln c_0$.

$$-\ln c = k\tau - \ln c_0. \qquad (5.39)$$

Уравнение (5.39) является кинетическим уравнением для реакции первого порядка.

Определяем время полураспада:

$$-\ln(c_0/2) = k\tau_{1/2} - \ln c_0. \qquad (5.40)$$

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k \qquad (5.41)$$

Как видно из уравнения (5.41) для реакций первого порядка время полураспада не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

Реакции второго порядка.

Интегрируем уравнение (5.31) при $n = 2$:

$$\int -\frac{dc}{c^2} = \int k \cdot d\tau \qquad (5.42)$$

$$1/c = k\tau + Const_1. \qquad (5.43)$$

Подставляя начальные условия, находим $Const_2 = 1/c_0$.

Кинетическое уравнение для реакции второго порядка будет иметь вид

$$1/c = k\tau + 1/c_0. \qquad (5.44)$$

Рассчитываем время полураспада

$$2/c_0 = k\tau_{1/2} + 1/c_0. \qquad (5.45)$$

Для реакции второго порядка время полураспада будет равно:

$$\tau_{1/2} + 1/(k \cdot c_0). \qquad (5.46)$$

5.4. Задачи

1. Написать математические выражения для скоростей следующих реакций:

$2\ SO_{2(Г)} + O_{2(Г)} + H_2O_{(Г)} = 2\ H_2SO_{4(Ж)}$

$H_2S + 3\ O_{2(Г)} = 2\ SO_{2(Г)} + H_2O_{(Г)}$

$CaO_{(Т)} + CO_{2(Г)} = CaCO_{3(Т)}$

$Ca_{(Т)} + 2\ C_{(Т)} = CaC_{2(Т)}$

В этой задаче и в дальнейшем индексы при веществах указывают их агрегатное состояние: Г – газообразное, Ж – жидкое, Т – твердое.

2. Как изменится скорость реакции $2\ NO + O_2 = NO_2$

а) при увеличении концентрации NO в 2 раза?

б) при одновременном увеличении концентрации NO в 3 раза, а O_2 в 2 раза?

в) при увеличении объема в 2 раза?

г) при увеличении давления в 2 раза?

.3. При 150°С некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2, рассчитать, через сколько минут закончилась бы эта реакция при 200°С и 60°С?

4. Для следующих обратимых процессов напишите выражения констант равновесия и определите, как необходимо изменить условия проведения (P, C_i, T), чтобы равновесие сдвинулось вправо:

$$C_{(Т)} + H_2O_{(Г)} \leftrightarrows CO_{(Г)} + H_{2(Г)}.$$

$$2SO_{2(Г)} + O_{2(Г)} \leftrightarrows 2SO_{3(Г)},$$

$$4HCl_{(Г)} + O_{2(Г)} \leftrightarrows 2Cl_{2(Г)} + 2H_2O_{(Г)}.$$

$$CH_{4(Гг)} + CO_{2(Г)} \leftrightarrows 2CO_{(Г)} + H_{2(Г)}$$

$$3Fe_{(Т)} + 4H_2O_{(Т)} \leftrightarrows Fe_3O_{4(Т)} + 4H_{2(Г)},$$

5. Почему синтез аммиака по реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$ в промышленности ведут при повышенной температуре, хотя этот процесс экзотермический.

Лабораторная работа №6
Свойства растворов электролитов

Цель работы: ознакомление с основными закономерностями поведения веществ в растворах, описание равновесий в зависимости от природы растворенных веществ.

6.1. Вопросы для подготовки к собеседованию

6.1.1. Какова цель изучения данной темы?

6.1.2. Что такое истинные растворы? Назовите их основные признаки и выясните природу их происхождения.

6.1.3. Термодинамика процесса растворения веществ, находящихся в различных фазах (кристаллическая, жидкая, газообразная) в жидком растворителе,

6.1.4, Основные свойства и законы растворов неэлектролитов.

6.1.5. Растворы электролитов. Сила электролитов.

6.1.6. Равновесие в растворах. Рассмотрите процессы диссоциации различных электролитов (сильные и слабые, амфотерные гидроксиды, комплексные соединения, труднорастворимые сильные электролиты, вода). Константа диссоциации.

6.1 7. Какова роль полярных молекул воды в процессах диссоциации?

6.1.8. Водородный показатель (*pH*).

6.1.9. Условия протекания ионообменных реакций.

б.1.10. Гидролиз. Влияние природы растворенного вещества и различных внешних факторов на гидролиз.

6.1.11. Проанализируйте выражение константы гидролиза и объясните ее связь с силой электролита.

6.2. Теоретическое введение

Согласно теории электролитической диссоциации при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительные (катионы) и отрицательные (анионы) ионы. Было установлено, что все электролиты можно разделить на две группы: сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты в растворах диссоциированы практически нацело, слабые же электролиты диссоциируют частично, причем в растворе в основном присутствуют недиссоциированные молекулы слабого электролита.

К сильным электролитам принадлежат практически все соли, из важнейших кислот и оснований к ним относятся $HClO_4$, HNO_3, HCl, HBr, H_2SO_4, KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ и др.

К слабым электролитам относятся большинство органических кислот, а из важнейших неорганических соединений к ним принадлежат H_2CO_3 ($H_2O + CO_2$), HF, H_2S, H_2SO_3, HNO_2, HCN, H_2SiO_3, NH_4OH, HClO и др. Очень слабым электролитом является вода.

Химические свойства раствора электролита складываются из свойств образующих его ионов. Группа электролитов, содержащих один и тот же ион, обладают сходными химическими свойствами. Так все растворы, содержащие ион Ba^{2+}, при добавлении любого раствора, содержащий ион SO_4^{2-}, дают белый осадок Ba SO_4.

Реакции, протекающие в растворе без изменения степени окисления атомов, называются *ионообменными*, т.е. происходит обмен ионами в электролитах.

Реакции в растворах идут в сторону образования малорастворимых веществ, слабых электролитов или неэлектролитов (чаще всего газов).

Пример 6.1. Написать уравнения процесса, происходящего при сливании раствора щелочи и сульфата меди.

Решение: при сливании данных растворов выпадает осадок гидроксида меди:

$$2NaOH + CuSO_4 = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$$

Это уравнение называют *молекулярным уравнением* (точнее *уравнением реакции в молекулярной форме*).

Напишем реакцию взаимодействия между теми частицами, которые имеются в системе: $NaOH$, $CuSO_4$ и Na_2SO_4 в растворе существуют в виде ионов, а $Cu(OH)_2$ в виде молекул (осадок).

$$2Na^+ + 2OH^- + Cu^{2+} + SO_4^{2-} = 2Na^+ + SO_4^{2-} + Cu(OH)_2\downarrow$$

Как видно из этого уравнения ионы натрия и сульфата остались без изменения (в реакции участия не принимают). Тогда «сократив их», получим:

$$2OH^- + Cu^{2+} = Cu(OH)_2\downarrow$$

Первое уравнение называют *полным*, а второе – *сокращенным ионным (ионно-молекулярным)*.

Сокращенное ионное уравнение отражает сущность химической реакции, произошедшей в растворе.

Для составления ионных уравнений можно пользоваться формальным правилом:

Сильные, растворимые в воде электролиты пишутся

в виде ИОНОВ, все остальные вещества – в виде МОЛЕКУЛ.

Растворимость некоторых солей и оснований приведена в приложении 8, а относительная сила кислот в приложении 1.

Пример 6.2. Написать молекулярное уравнение реакции, отвечающей следующей сокращенной:

$$2H^+ + SiO_3^{2-} = H_2SiO_3$$

Решение: эта задача обратная задаче примера 6.1. В данном случае необходимо подобрать такие вещества, давали данные ионы и в результате реакции помимо нужных продуктов образовывали бы сильные растворимые электролиты. Для этой цели лучше всего походят соли сильных кислот и оснований. Пользуясь приложением 1, берем растворимую соль кремневой кислоты, например K_2SiO_3, и сильную кислоту, которая бы не давала осадка с ранее выбранным катионом, например HCl, тогда реакция запишется в виде:

$$K_2SiO_3 + 2\,HCl = 2KCl + H_2SiO_3$$

Однако, в этом случае необходима проверка, т.е. для написанного молекулярного уравнения надо составить сокращенное ионное уравнение и сравнить с исходным (*проделайте самостоятельно*). Проверьте также реакцию

$$K_2SiO_3 + H_2S = 2K_2S + H_2SiO_3$$

6.2.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода является очень слабым электролитом. В 1 $м^3$ (10 $мг^9$) воды содержится 0,1 *мг* ионов водорода (H^+) и

1,7 *мг* ионов гидроксида (OH^-),однако и в этом случае можно написать уравнение диссоциации

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (6.1)$$

Константа равновесия этого процесса равна

$$K_Д = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} \qquad (6.2)$$

где $K_Д$ – константа диссоциации воды при $t = 22\ ^0C$ (комнатная температура) $K_Д = 1{,}8\cdot10^{-16}$;

$[H_2O]$ – молярная концентрация воды в воде, *моль/л.*

$$[H_2O] = 1000\ (г/л)\ /\ 18\ (г/моль).$$

Подставим эти значения в уравнение (6.1), получаем

$$[H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14} \qquad (6.3)$$

Эта величина называется ионным произведением воды и обозначается K_W.

В любом водном растворе концентрации ионов водорода и гидроксида могут быть различными, но их произведение равно 10^{-14}.

В нейтральной среде

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ моль/л \qquad (6.3)$$

В кислой среде

$$[H^+] > [OH^-],\ [H^+] > 10^{-7}\ моль/л \qquad (6.4)$$

В щелочной среде

$$[H^+] < [OH^-],\ [H^+] < 10^{-7}\ моль/л \qquad (6.5)$$

Однако такими малыми величинами пользоваться неудобно, и в практике используют *водородный показатель pH*

$$pH \equiv -\lg[H^+] \qquad (6.6)$$

Определяя pH в растворах с различной средой (уравнения (6.2), (6..3), (6.4)), получим:

в кислой среде $pH < 7$,

в нейтральной среде $pH = 7$,

в щелочной (основной) среде $pH > 7$.

Характер среды и значение *pH* можно определить с помощью индикаторов – веществ, которые изменяют свой цвет в зависимости от водородного показателя (*pH*) среды. Например, фенолфталеин в кислой среде бесцветен, а в щелочной - малиновый. С другим индикатором – метилоранжем вы встречались в работах 2 и 3.

В производственных условиях значение водородного показателя определяют с помощью специальных приборов *pH*–метров.

6.2.3. Гидролиз солей

Во многих случаях происходят обменные реакции между растворителем и растворенным веществом, которые обычно протекают с образованием малодиссоциирующих или труднорастворимых веществ.

Реакция взаимодействия между составными частями 'растворителя и растворенного вещества называются сольволизом, а для воды – гидролизом.

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, жиры и т.д. На практике чаще всего приходится иметь дело с гидролизом солей, т.е. с обменным взаимодействием ионов соли с ионами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды и изменяется значение *pH* раствора.

Обычно различают четыре случая действия воды на соли:

- если катионы и анионы имеют небольшие заряды и значительные размеры, то их поляризующее влияние на молекулы невелико, т.е. взаимодействия соли с водой практически не происходит. Это относится к солям сильного основания и сильной кислоты. Такие соли гидролизу не подвергаются, и равновесие диссоциации воды в их присутствии почти не смещается. Поэтому $pH \approx 7$, т.е. растворы солей сильного основания и сильной кислоты практически нейтральны
- если соль образована катионом сильного основания и слабой кислоты, то анион оказывает значительное поляризующее действие и происходит гидролиз по аниону, например:

$$Na_2SO_3 + H_2O \leftrightarrows NaHSO_3 + NaOH$$

или в ионной форме:

$$SO_3^{2-} + HOH \leftrightarrows HSO_3^{-} + OH^{-}$$

Так как в растворе образуется избыток гидроксильных ионов, то раствор будет иметь щелочную среду ($pH > 7$);

- если, наоборот, соль образована слабым основанием и сильной кислотой, то взаимодействие обусловлено влиянием на молекулы воды катионов, т.е. происходит гидролиз по катиону:

$$2\,CuSO_4 + 2\,H_2O \leftrightarrows (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4$$

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

В растворе появляется избыток ионов водорода, и среда становится кислой ($pH < 7$);

- соли, образованные слабым основанием и слабой

кислотой, гидролизуются легче других, т.к. ионы одновременно оказывают поляризующее действие на молекулы воды.

В зависимости от заряда ионов могут быть получены различные вещества:

слабое основание и слабая кислота, если (ионы однозарядны):

$$NH_4CH_3COO + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + HOH \leftrightarrows NH_4OH + CH_3COOH;$$

слабая кислота и основная соль (многозарядный катион и однозарядный анион):

$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \leftrightarrows AlOH(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$

$$Al^{3+} + CH_3COO + HOH \leftrightarrows AlOH^{2+} + CH_3COOH;$$

слабое основание и кислая соль (многозарядный анион и однозарядный катион):

$$(NH_4)_2S + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + NH_4HS$$

$$NH_4^+ + S^{2-} + HOH \leftrightarrows NH_4OH + HS^-$$

При участии многозарядных ионов, как правило, происходит необратимый гидролиз, объясняющийся тем, что продукты гидролиза удаляются из сферы реакции (осадок или газ). Например, при сливании растворов $AlCl_3$ и Na_2CO_3 образуются $Al(OH)_3$ и CO_2 которые вызываются необратимым гидролизом образующейся как промежуточный продукт соли $Al_2(CO_3)_3$:

$$2\ AlCl_3 + 3\ Na_2CO_3 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ CO_2 + 6\ NaCl$$

$$2\ Al^{3+} + 3\ CO_3^{2-} + 6\ H_2O \rightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ CO_2.$$

Напишите уравнения в молекулярной и ионной формах каждой стадии этого процесса.

Среда растворов солей слабого основания и слабой кислоты зависит от сравнительной силы основания и кислоты.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза (h) и константой гидролиза ($K_Г$). Первая величина представляет собой отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул. В растворах умеренных концентраций при комнатной температуре степень гидролиза невелика; для солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, она практически равна нулю; для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой или сильной кислотой и слабым основанием, она составляет около 1%.

Константа гидролиза (константа равновесия процесса гидролиза) определяется уравнениями (6.7), (6.8) и (6.9), в зависимости от типа соли:

$$K_{Г1} = K_W / K_{дК} \qquad (6.7)$$

$$K_{Г2} = K_W / K_{дО} \qquad (6.8)$$

$$K_{Г3} = K_W / (K_{дК} \cdot K_{дО}), \qquad (6.9)$$

где $K_{Г1}$, $K_{Г2}$, $K_{Г3}$ – константы гидролиза солей образованных соответственно сильным основанием и слабой кислотой, слабым основанием и сильной кислотой, слабым основанием и слабой кислотой;

K_W – ионное произведение воды;

$K_{дК}$, $K_{дО}$, – константы диссоциации соответственно кислоты и основания.

Вывод этих уравнений покажем на примере гидролиза цианид-иона:

$$CN^- + HOH \leftrightarrows HCN + OH^-$$

Константа равновесия (константа гидролиза):

$$K_Г = \frac{[HCN]\cdot[OH^-]}{[CN^-]} \qquad (6.10)$$

Концентрация воды из-за малой степени гидролиза практически остается постоянной.

Умножив числитель и знаменатель этого уравнения на. концентрацию ионов водорода ([H^+]), получим:

$$K_Г = [H^+]\cdot[OH^-]\cdot\frac{[HCN]}{[CN^-]\cdot[H^+\}} = \frac{K_W}{K_{дК}} \qquad (6.11)$$

В соответствии с принципом Ле-Шателье самостоятельно рассмотрите влияние различных факторов на степень гидролиза: уменьшение концентрации соли (разбавление), изменение температуры, *pH* и силы электролита.

6.3. *Экспериментальная часть*

Приборы и реактивы: набор сухих солей, растворы $AlCl_3$, Na_2CO_3, $Bi(NO_3)_3$, универсальная индикаторная бумага.

Опыт 6.1. Реакции в растворах.

Из имеющихся растворов, сливая попарно, проведите реакции, идущие с образованием: осадка; малодиссоциирующего вещества; газа.

Для каждого процесса приведите уравнения в молекулярном и сокращенном ионном виде.

Опыт 6.2. Определение pH растворов солей.

Получите у преподавателя задание: название тех солей, с которыми вы будете работать. Растворите некоторое количество соли в дистиллированной воде и индикаторной бумагой оцените значение *pH* растворов. Объясните изменение характера среды, приведя уравнения соответствующих процессов. Значения *pH* растворов отдельных солей вы можете проверить, измерив их на *pH*-метре. Результаты наблюдений сведите в таблицу, аналогичную табл.6.1.

Таблица 6.1.

Гидролиз растворов солей

Соль	*pH* раствора	Анализ соли			Реакция гидролиза
		Основание	Кислота	Ион слабого электролита	
K_2SO_4	7	KOH	H_2SO_4	–	–
Na_2S	11	NaOH	H_2S	S^{2-}	$S^{2-} + HOH \leftrightarrows HS^- + OH^-$

Опыт 6.3. Необратимый гидролиз.

Слейте в пробирку растворы $AlCl_3$ и Na_2CO_3. Что наблюдается? Составьте уравнения процессов. Как доказать амфотерность осадка $Al(OH)_3$? Проведите соответствующие реакции и напишите их уравнения.

Опыт 6.4. Смещение равновесия гидролиза.

Налейте в пробирку несколько капель раствора $Bi(NO_3)_3$ и прибавляйте к нему по каплям воду до появления осадка $BiONO_3$ (нитрат висмутила). Объясните, почему выпадает этот осадок по реакциям:

$$Bi^{3+} + HOH \rightarrow BiOH^{2+} + H^+$$

$$BiOH^{2+} + HOH \rightarrow Bi(OH)_2^{+} + H^+$$

$$Bi(OH)_2^{+} + NO_3^{-} \rightarrow BiONO_3 + H_2O.$$

Суммарное уравнение гидролиза можно записать в следующем виде:

$$Bi^{3+} + NO_3^{-} + HOH \rightarrow BiONO_3 + 2\,H^+.$$

Прибавьте к осадку несколько капель HNO_3 до растворения осадка. Добавьте в эту пробирку воды. Что наблюдается? Напишите уравнение процессов.

6.4. Задачи

1. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах в растворе между:

$FeCl_3$ и Na_3PO_4;

$Pb(OH)_2$ и HNO_3;

$Zn(OH)_2$ и KOH.

2. Напишите уравнения в молекулярной форме, отвечающих следующим сокращенным ионным схемам:

$H^+ + S^{2-} \rightarrow H_2S$;

$Ca^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO4)_2$;

$H^+ + SO_3^{2-} \rightarrow H_2O + SO_2$.

3. Определите концентрации ионов водорода и гидроксида, если раствор имеет: *pH* = 0; *pH* = 3; *pH* =7,7; *pH* = 14; *pH* =1.

Может ли заведомо нейтральный раствор иметь *pH* = 6,5? Почему?

4. Составьте уравнения гидролиза растворов следующих солей: Na_3PO_4, BaS, $ZnSO_4$, KCl. Больше или меньше семи *pH* этих растворов?

5. Раствор NH_4CH_3COO имеет *pH* = 7, а NH_4CN *pH* =10. Чем Вы это можете объяснить?

6. Как меняется *pH* раствора KCl. при нагревании?

Лабораторная работа№7
Определение жесткости воды

Цель работы: Ознакомиться со способами умягчения воды; экспериментальными методами определения жесткости.

7.1 Вопросы для подготовки

7.1.1 Чем вызывается жесткость воды?
7.1.2 Какие виды жесткости Вы знаете?
7.1.3 В каких единицах она измеряется?
7.1.4 Какие методы устранения жесткости Вы знаете?
7.1.5Как устраняется временная жесткость? Приведите примеры.
7.1.6 Приведите примеры реагентного водоумягчения?
7.1.7 Согласно какому закону рассчитывается количество реагента для водоумягчения?
7.1.8 Какие реакции лежат в основе аналитического определения временной жесткости?
7.1.9 Каким методом можно определить общую жесткость?
7.1.10 Каким образом можно определить постоянную жесткость?

7.2 Теоретическая часть

7.2.1 Жесткость воды

Природная вода, содержащая большое количество растворенных солей кальция и магния, называется

жесткой. Различают общую, временную (карбонатную), постоянную жесткость.

Общей жесткостью называется суммарная концентрация ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{2+} в воде, выраженная в в (*мг-экв*)/*дм*^{3} или (*мг-экв*)/*л*. Она обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния, а иногда и железа.

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

Временной (*карбонатной*) жесткостью называется часть общей жесткости, удаляющаяся кипячением воды при атмосферном давлении в течение определенного времени. Она обусловлена присутствием карбонатов и гидрокарбонатов кальция и магния.

$$Ж_О = Ж_П + Ж_В, \qquad (7.1)$$

где $Ж_i$ – жесткость воды соответственно общая, постоянная и временная.

Иногда выделяют *некарбонатную жесткость* – часть общей жесткости, равная разности между общей и временной (карбонатной) жесткостью (сульфаты и хлориды Ca и Mg).

Использование жестких вод для удовлетворения хозяйственно-бытовых и промышленных нужд приводит к нежелательным последствиям.

1. Усиление коррозии паровых котлов и теплообменников вследствие гидролиза солей магния и повышения концентрации катионов водорода в растворе:

$$Mg^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows Mg(OH)_2 + 2H^+$$

2. Отложение накипи на поверхности теплообменных аппаратов, которое снижает экономичность работы этих установок. Накипь обладает малой теплопроводностью и увеличивает непроизводительный расход топлива. Металл под накипью перегревается и размягчается. Это приводит к образованию вздутий и трещин в трубах паровых котлов.

Единой международной единицы измерения жесткости не существует. Различные страны условно принимают свои единицы. В России жесткость измеряется в (*мг-экв*)/(*л воды*), (*мг-экв*)/*дм*^{3} или (*моль–экв*)/*дм*^{3}).

1 (*мг-экв*)/*л* жесткости соответствует содержанию 20,04 *мг/л* Ca^{2+} или 12,16 *мг/л* Mg^{2+} или содержанию в одном литре воды 1 *мг-экв* соли кальция или магния.

По жесткости воду делят на шесть классов:

1 – очень мягкая (0…1,5 (*мг-экв*)/*л*;

2 – мягкая 1,5…3 (*мг-экв*)/*л*;

3 – средней жесткости 3…4,5(*мг-экв*)/*л*;

4 – довольно жесткая 4,5…6 (*мг-экв*)/*л*;

5 – жесткая 6…10 (*мг-экв*)/*л*;

6 – очень жесткая >10. (*мг-экв*)/*л.*

7.2.2 Способы устранения жесткости

Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется ее *умягчением*. Существующие способы умягчения можно разделить на три группы: *реагентные* методы, *термическое* умягчение и умягчение воды методом *обмена ионов* (*ионообменный метод*). Эти

методы часто комбинируют: сочетают реагентные методы с методом ионного обмена, а термическое умягчение с реагентными методами.

Реагентное умягчение основано на введение в воду реагентов, обогащающих ее анионами CO_3^{2-} и OH^{-}, в результате чего образуются малорастворимые $Ca(CO)_3$ и $Mg(OH)_2$. Введение реагентов производится в строго эквивалентных соотношениях. Например, надо устранить 5 *г-экв* солей жесткости, следовательно, добавить реагента надо тоже 5 *г-экв* (сода Na_2CO_3: $m(Na_2CO_3) = N_Э \cdot Э(Na_2CO_3) = 5 \cdot 53 = 265$ *г*).

Содово-известковый метод. При введении в воду гашеной извести $Ca(OH)_2$ соли кальция осаждаются в виде карбоната кальция ($Ca(CO)_3$).

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

а гидрокарбонат магния, реагируя с известью, выпадает в осадок в виде гидроксида магния $Mg(OH)_2$.

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + Ca(HCO_3)_2$$

а образовавшийся гидрокарбонат кальция реагирует с известью согласно выше приведенному уравнению.

Некарбонатная жесткость удаляется введением в воду соды Na_2CO_3.

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Умягчение воды едким натром. Едкий натр NaOH связывает катионы кальция и магния по уравнениям:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,NaOH = CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Образующаяся сода реагирует с некарбонатной жесткостью, частично удаляя ее из воды.

Умягчение воды бариевыми солями. Этот метод аналогичен содово-известковому, но имеет перед ним то

преимущество, что образующиеся при реакции продукты нерастворимы в воде (уменьшает солесодержание воды). Содержание солей кальция и магния при этом методе понижается, и умягчение идет гораздо полнее.

$$CaSO_4 + Ba(OH)_2 = Ca(OH)_2 + Ba\,SO_4\downarrow$$

$$Mg\,SO_4 + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + Ba\,SO_4\downarrow$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + Ba\,CO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + 2Ba\,CO_3\downarrow + 2H_2O$$

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

При умягчении бариевыми солями реакции приводят не к замене одной соли на другую, а к полному удалению их из воды. В этом большое преимущество умягчения бариевыми солями. К недостаткам этого метода относится высокая стоимость бариевого молока ($Ba(OH)_2$).

Умягчение воды фосфатами. Этот метод применяется для доумягчения воды, когда большая часть жесткости устранена (до 0,35 – 0,7мг-экв/дм^3).

$$3CaSO_4 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Фосфат натрия дает хорошие результаты, но соли фосфорной кислоты дороги, поэтому их использую в тех случаях, когда нужно производить глубокое умягчение воды.

Для очень глубокого умягчения воды в атомной энергетике применяется достаточно дорогой метод с применением комплексонов – веществ, связывающих ионы кальция и магния в прочные комплексные соединения. Примером комплексонов может служить трилон Б, о котором речь будет рассказано ниже.

Термический метод умягчения воды. При нагревании воды до кипения происходит превращение гидрокарбонатов кальция и магния в карбонаты по следующим схемам:

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

$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$$

Кипячением частично устраняется сульфатная жесткость, так как растворимость сульфата кальция падает с увеличением температуры. Этот метод может применяться для умягчения воды, содержащей преимущественно карбонатную жесткость.

Ионообменный метод. Вещества, способные к сорбционному обмену ионов с раствором электролита, называют катионитами, а обменивающие – анионитами.

Катиониты диссоциируют на небольшие, подвижные и способные к ионному обмену катионы (H^+, Na^+) и высокомолекулярный анион (R^{m-}), а аниониты дают мелкие, подвижные анионы (OH^-) и высокомолекулярный катион (R^{n+}).

$$H_mR \leftrightarrows mH^+ + R^{m-}$$

Диссоциацию анионита можно представить уравнением

$$R(OH)_n \leftrightarrows nOH^- + R^{n+}$$

При погружении зерен ионита в воду происходит набухание их и растяжение пространственной молекулярной сетки. Набухший ионит представляет собой своеобразный раствор электролита и обладает общими свойствами такого раствора. Отличается он от обычного электролита ограниченной подвижностью ионов. Если вблизи подвижных ионов появляются другие ионы такого же знака, то они занимают место

подвижного иона, а освободившиеся от электростатического влияния ионита подвижные ионы переходят в раствор. Так происходит ионный обмен. В основе процесса обмена лежит химическая реакция, протекающая на внешней и внутренней поверхности ионитов. Обмен ионов протекает в строго эквивалентных количествах. Обмен ионов происходит избирательно: с уменьшением абсолютной концентрации раствора легче удерживаются многозарядные ионы, чем однозарядные, а при высоких концентрациях адсорбируются однозарядные ионы. Например, при умягчении воды (разбавленный раствор) избирательно поглощаются ионы кальция и магния, а ионы натрия при этом практически не адсорбируются. При обработке концентрированным раствором NaCl ионы двухвалентных металлов вытесняются из катионита ионами натрия. Этим пользуются при восстановлении катионита.

Происходящие процессы можно выразить следующим образом:

Умягчение воды:

$$Ca^{2+} + 2NaR = 2Na^{+} + CaR_2$$

$$Mg^{2+} + 2NaR = 2Na^{+} + MgR_2$$

Восстановление Na – катионита:

$$CaR_2 + 2Na^{+} = Ca^{2+} + 2NaR$$

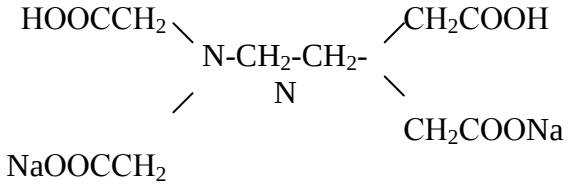
$$MgR_2 + 2Na^{+} = Mg^{2+} + 2NaR$$

7.2.3 Определение жесткости комплексонометрическим методом

Комплексонами обычно называют органические соединения, главным образом, производные

аминополикарбоновых кислот. Комплексоны наряду с карбоксильными группами (-COOH) содержат аминный азот (≡ N). Благодаря такому строению эти соединения отличаются полидентатностью, т.е. способностью образовывать сразу несколько координационных связей с ионами металлов – комплексообразований.

На практике обычно применяют двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), комплексон III или трилон Б; сокращенно Na_2H_2Tr



Трилон Б образует со многими катионами устойчивые малодиссоциированные в воде внутрикомплексные соли.

Титрование комплексоном ведут при определенном значении pH. Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикаторов, представляющих собой органические красители (H_2Ind), образующие с катионами окрашенные комплексные соединения.

При титрованием трилоном Б такого окрашенного комплекса он постепенно разлагается вследствие образования нового более прочного внутрикомплексного соединения катиона с комплексоном. В точке эквивалентности первоначальный цвет комплексного соединения, образуемого индикатором с определенным катионом,

исчезает и появляется окраска, свойственная свободному индикатору.

При титрованием трилоном Б солей металлов-комплексообразователей протекают следующие реакции в заключительной стадии определения:

$$Na_2H_2Tr \rightleftarrows 2Na^+ + H_2Tr^{2-}$$

$$Ca^{2+} + H_2Tr^{2-} \rightarrow CaTr^{2-} + 2H^+$$

1моль двухзарядного катиона связывает 1 моль трилона Б.

Для определения жесткости используют индикатор эриохром черный Т. В жесткой воде раствор имеет розовую окраску, а в мягкой голубую, причем интенсивность окраски зависит от количества индикатора, поэтому для лучшего фиксирования точки эквивалентности его добавляют очень мало (2…3 кристаллика).

Для поддержания pH раствора на требуемом уровне (pH ≈ 11) обычно в титруемый раствор добавляют аммиачную буферную смесь.

7.3 *Экспериментальная часть*

Опыт 7.3.1 Определение карбонатной жесткости

Посуда и реактивы: колба с испытуемой водой, бюретка, мерный цилиндр на 100 см^3, колба для титрования, раствор соляной кислоты, раствор метилоранжа.

В основе метода лежит аналитическая реакция между соляной кислотой и гидрокарбонатами:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2\uparrow + 2\ H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2\uparrow + 2\ H_2O$$

Получите у преподавателя колбу с исследуемой водой и запишите номер куолбы.

К 100 *см*^{3} исследуемой воды прибавляют 2…3 капли раствора метилоранжа и титруют из бюретки раствором соляной кислоты. Титрование следует проводить очень аккуратно, не допуская попадания в раствор большого избытка кислоты. Пробу воды в процессе титрования необходимо непрерывно перемешивать. Как только все гидрокарбонаты будут разложены, первая капля свободной соляной кислоты окрасит раствор в слабо-розовый цвет, что и укажет на конец титрования. Титрование 119овторяяют 2-3 раза до сходимости, для расчета принимают средний результат.

Расчет карбонатной жесткости воды производят по формуле:

$$ж_в = \frac{V_k \cdot C_k \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \qquad (7.2)$$

где $ж_в$ – карбонатная (временная) жесткость воды, (*мг-экв)/дм*^{3};

Vк – объем раствора кислоты, пошедшего на титрование, *см*^{3};

$C_к$ – эквивалентная молярная концентрация кислоты, (*г-экв*)/*дм*^{3}, $C_к$ = 0,1 (*г-экв*)/*дм*^{3};

V_{H2O} – объем воды, *см*^{3}.

Опыт 7.3.2 Определение общей жесткости

Посуда и реактивы: колба с исследуемой водой, бюретка, мерные цилиндры на 100 и 5см^3, колба для титрования, раствор трилона Б, буферный раствор

(NH_4Cl + NH_4OH), индикаторная смесь (эрихром черный Т и NaCl)

К 100 *см*^{3} исследуемой воды приливают 5 *см*^{3} буферной смеси (колбу с буферным раствором держать закрытой!) и 0,02*г* индикаторной смеси (несколько кристалликов). К полученному красному раствору из бюретки по каплям приливают раствор трилона Б до появления синей окраски. Опыт повторяют 2…3 раза до сходимого результата и берут среднее значение объема трилона Б. Расчет производят по формуле:

$$ж_o = \frac{C_{тр} \cdot V_{тр} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \qquad (7.3)$$

где $ж_o$ – общая жесткость воды, (*мг-экв*)/*дм*^{3};

$C_{тр}$ - эквивалентная молярная концентрация трилона Б, г-экв/дм^3,$C_{тр}$=0,05 (*г-экв*)/*дм*^{3};

V_{H2O} – объем воды, *см*^{3}.

Далее рассчитываете постоянную жесткость по формуле:

$$Ж_п = Ж_o – Ж_в,$$

Где $Ж_п$ – постоянная (некарбонатная) жесткость, мг-экв/дм^3;

$Ж_o$ – общая жесткость, мг-экв/дм^3;

$Ж_в$, - временная (карбонатная) жесткость, мг-экв/дм^3.

Затем определяете жесткость у водопроводной воды.

Внимание! Полученные результаты определения жесткости воды Вы обязаны проверить у лаборанта. Если результаты окажутся неудовлетворительными, то Вам придется переделать работу.

7.4 Задачи

Внимание! В каждой задаче напишите реакции устранения жесткости в молекулярной и ионной формах.

7.4.1 Анализом установлено, что в 2 *дм*^{3} воды содержится 0,405 *г* гидрокарбоната кальция и 0,272г сульфата кальция.. Чему равна жесткость этой воды?

7.4.2 К 100 *дм*^{3} воды, содержащей сульфаты кальция и магния, прибавили 26,5 *г* соды. Насколько понизилась жесткость?

7.4.3 Как изменится масса Na-катионита при пропускании через него 100 м^3 воды, жесткость которой равна 2 (*мг-экв*)/*дм*^{3}?

7.4.4 Сколько фосфата натрия надо прибавить к 1,5 *м*^{3} воды, чтобы понизить ее жесткость на 4 (*мг-эк*)/*л*?

Лабораторная работа №8
Коррозия и защита металлов

Цель работы: ознакомиться с теорией коррозионных процессов, принципами защиты от коррозии и выполнить ряд экспериментов подтверждающих основные положения теории.

8.1. Вопросы для подготовки к собеседованию

8.1.1. Что такое коррозия? Экономическое и социальное значение коррозии. Объясните самопроизвольность процесса коррозии.

8.1.2. Химическая коррозия и способы защиты.

8.1.3. Электрохимическая коррозия. В чем ее универсальность?

8.1.4. В чем сущность процесса деполяризации? Основные деполяризаторы.

8.1.5. Рассмотрите механизм протекания процесса коррозии стали.

8.1.6. Объясните влияние различных факторов на скорость коррозии металлов.

8.1.7. Основные методы борьбы с коррозией.

8.1.8. Что такое анодные и катодные покрытия?

8.1.9. Протекторная и катодная защита металлов от коррозии. Какая между ними принципиальная разница?

8.1.10. В чем суть коррозии блуждающим током? Основные способы защиты.

8.2 Теоретическое введение

8.2.1 Общие положения

Коррозией называется процесс непреднамеренного разрушения металлов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Коррозия это самопроизвольно ($\Delta G < 0$) протекающий гетерогенный окислительно-восстановительный процесс разрушения металлов и их сплавов в результате взаимодействия с окружающей средой, происходящий с выделением энергии ($\Delta H < 0$) и рассеиванием продуктов реакции ($\Delta S < 0$).

Коррозия это единственный вид разрушения металлического конструкционного материала не требующий затраты энергии извне.

В общем виде реакции разрушения (коррозия) и восстановление окислительного компонента среды можно представить уравнениями:

$$M - n\bar{e} = M^{n+}$$

$$\text{Окислитель среды} + m\bar{e} = \text{продукты восстановления}$$

Основные типы и виды коррозии определены ГОСТ 5272-96. По характеру коррозионных разрушений выделяют следующие виды: сплошная, неравномерная, пятнами, контактная, щелевая, язвенная (питтинговая), межкристаллитная, избирательная, коррозия под напряжением и усталостная, эрозия, включая кавитационное разрушение. Качественная и количественная оценка коррозионной стойкости металлов и средств защиты определяется по ГОСТ 13819-93.

Гетерогенные реакции коррозионного разрушения металлов в зависимости от среды по механизмам процессов разделяются на два типа: *химическая и электрохимическая* коррозия.

8.2.2 Химическая коррозия

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного процесса химической коррозии (как и любого другого) определяется характером изменения функции Гиббса(ΔG).

Когда окисление металла и восстановление окислительного компонента (например, кислород воздуха, серосодержащие соединения в углеводородах нефти) коррозионной среды протекают в одном акте:

$$n\,M + m\,O_2 = M_nO_{2m},$$

то такой процесс называют *химической* коррозией.

Различают химическую коррозию двух видов: газовую и коррозию в неэлектролитах. Примеры газовой коррозии: образование окалины при термообработке (угар) металла, коррозия клапанов цилиндров, поршней и выхлопных труб двигателей внутреннего сгорания и т.п.

Коррозия в неэлектролитах наблюдается при взаимодействии металлов с агрессивными органическими жидкостями, а также нефти, различных видов топлива, особенно имеющих серосодержащие соединения. Присутствие даже небольших количеств воды ускоряет реакции коррозионного разрушения металла. Примером может служить коррозии танков (особенно подволока) нефтеналивных судов. В этом случае следует допустить возможность протекания

параллельно процессов химической и электрохимической коррозии.

8.2.3 Электрохимическая коррозия

Когда при взаимодействии металла с электролитом ионизация (окисление) его атомов

$$M - n\bar{e} = M^{n+}$$

и восстановление окислительного компонента коррозионной среды, например, растворенного в воде кислорода

$$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-,$$

протекают на возникающих анодных и катодных участках короткозамкнутых необратимых микро– или макро–ХИТ, тогда имеет место электрохимическая коррозия.

Самопроизвольное необратимое разрушение металла в среде электролита при работе короткозамкнутого необратимого микро– или макро–ХИТ называется электрохимической коррозией.

Возможность и интенсивность коррозионного разрушения металла может быть оценена по величине уменьшения значения функции Гиббса

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot (\varphi_{катод} - \varphi_{анод}), \qquad (8.1)$$

где ΔG – изменение функции Гиббса, *кДж/моль;*

n – число электронов, участвующих в ионизации одного атома металла;

F – число Фарадея, F = 96500 *Кл/моль;*

$\varphi_{катод}$ и $\varphi_{анод}$ – потенциалы предполагаемых электродов коррозионного ХИТ, полученные экспериментально или

рассчитанные по уравнению Нернста для данных условий, *В*.

Поскольку основным конструкционным материалом всех отраслей производств являются стали различных марок, то с их коррозионным разрушением мы встречаемся наиболее часто.

Сталями называются железоуглеродные сплавы, содержащие меньше 2,14% углерода, который находится в виде цементита (F_3C), а в нержавеющих сталях в виде твердого раствора в кристаллах железа (рис. 8.1).

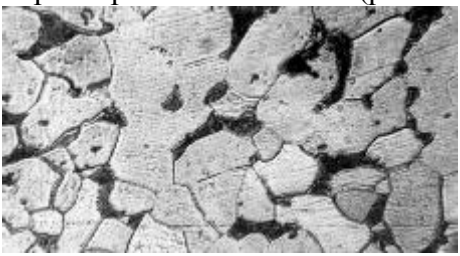


Рис. 8.1. Микроструктура углеродистой стали.

Светлые участки – кристаллы феррита (α–Fe), темные – перлит: смесь феррита и цементита (Fe_3C).

Сталь, предназначенная для изготовления корпусов судов, регламентируется ГОСТ 5521–96. Сталь3 всп – свариваемая корпусная для судостроения «Углеродистая сталь марки с (с) – судостроительная» (содержит 0,14…0,20 % углерода и не более 0,04% вредных примесей серы и фосфора).

Процесс коррозии металла, сплава можно представить как работу короткозамкнутого (анод – катод) ХИТ.

Коррозионный процесс теоретически возможен, если потенциал анодного процесса ($\varphi_{анод}$) будет меньше потенциала катодного процесса ($\varphi_{катод}$), т.е.

$$\boldsymbol{\varphi_{анод} < \varphi_{катод}}. \qquad (8.2)$$

При электрохимической коррозии возникает коррозионный ХИТ, который в общем виде можно записать так:

$$M_1 \mid \text{среда} \mid M_2,$$

где M_1 и M_2 металлы с электродными потенциалами φ_1 и φ_2, причем, предположим, что $\varphi_1 < \varphi_2$;

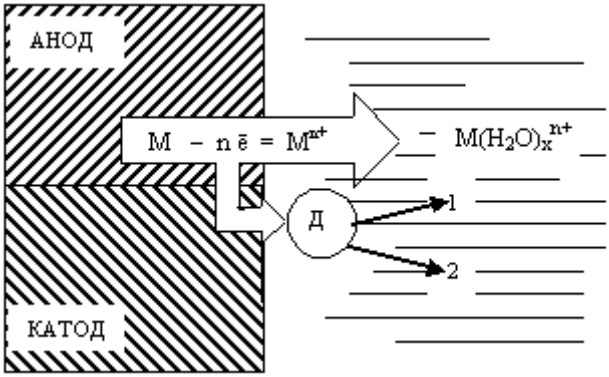
среда – окружающая среда, обычно указываются окислительные компоненты, например, H^+; H_2O, O_2.

В этом ХИТ анодом является металл M_1, имеющий меньший электродный потенциал, а катодом металл M_2 с большим потенциалом.

Работа коррозионного источника тока включает следующие одновременно протекающие сопряженные реакции:

– *анодный процесс* – переход ионов из металла в раствор электролита (окружающая электропроводящая среда) с образованием гидратированных ионов:

$$M_1 + x\,H_2O - n\bar{e} = M_1(H_2O)_x^{n+}$$



1. Водородная деполяризация

при pH < 4: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$**;**

при pH от 4 до 7: $4H^+ + O_2 + 4\bar{e} = 2H_2O$.

2. Кислородная деполяризация

при pH > 7: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$.

рис. 8.2 Схема электрохимической коррозии.

– *катодный процесс*, проходящий на поверхности второго металла M_2, присоединение электронов окислителем, присутствующим в данной окружающей среде, называемым еще деполяризатором (Д):

$$M_2 \mid Д + m\bar{e} = Д^{m-}.$$

В результате этих реакций электроны в металле движутся от анода к катоду, а в электролите перемещаются ионы от катода к аноду. Схема электрохимической коррозии показана на рис. 8.2.

Процессы коррозии металла, у которых катодная деполяризация осуществляется ионами водорода,

называют коррозией с водородной деполяризацией. При этом могут протекать следующие процессы:

при pH < 4: $2\,H^+ + 2\bar{e} = H_2$,

при $4 \le pH < 7$: $4\,H^+ + O_2 + 4\bar{e} = 2\,H_2O$.

В качестве примера рассмотрим коррозию стальной конструкции в атмосферных условиях.

Как видно из рис. 8.1. сталь представляет собой гетерогенную структуру, в которой кристаллы феррита (α–Fe), имеющие стандартный электродный потенциал $\varphi^0 = -0{,}44$ *В*, находятся в контакте с кристаллами перлита ($\varphi^0 \approx -0{,}1$ *В*). На поверхности металла из воздуха конденсируются водяные пары, в этой тонкой водяной пленке растворяются кислород и другие примеси, содержащиеся в воздухе. Другими словами поверхность конструкции покрыта тонким слоем электролита. Возникает короткозамкнутый коррозионный ХИТ:

$$\text{Феррит} \mid \text{Деполяризатор среды } (O_2;\ H_2O) \mid \text{Перлит}, \qquad (8.3)$$

который будем условно записывать в следующем виде:

$$Fe \mid O_2;\ H_2O \mid Fe_3C. \qquad (8.4)$$

Т.к. электродный потенциал Fe (феррита) меньше электродного потенциала Fe_3C (точнее перлита), то Fe будет **анодом**, а Fe_3C будет **катодом**. На электродах будут протекать следующие процессы:

На аноде:

$$Fe - 2\,\bar{e} = Fe^{2+}.$$

На катоде:

$$Fe_3C \mid O_2 + 2\,H_2O + 4\,\bar{e} = 4\,OH^-.$$

Скорость процесса коррозии и вторичные процессы будут зависеть от наличия в воздухе тех или иных примесей и их растворимости в образующейся водяной пленке.

Возможные вторичные процессы:

$$Fe^{2+} + 2\,OH^{-} = Fe(OH)_2,$$

$$4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Fe(OH)_3,$$

$$Fe(OH)_2 = FeO + H_2O,$$

$$2\,Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O,$$

$$x FeO + y Fe_2O_3 + z H_2O = (FeO)_x \cdot (Fe_2O_3)_y \cdot (H_2O)_z.$$

Ржавчина

Защита металлов от коррозии

Эффективная защита металлов от коррозии может быть основана только на комплексе мероприятий, закладываемых при проектировании и строго выполняемых в процессе изготовления и эксплуатации изделий, машин и сооружений,

Защита металлов от электрохимическое коррозии основана на прекращении работы короткозамкнутых микро– макро – ХИТ или на подавлении их работы. Это достигается при:

- подборе коррозионностойких в данной среде металлов и сплавов;
- разработке и применении новых конструкционных решений, исключающих или замедляющих процессы коррозии.
- изолировании поверхности металлов, сплавов от агрессивной среды (электролита) при помощи консистентных смазок – углеводородов или элементоорганических соединений, лаков, красок,

пластмасс, эластомеров, нанесения коррозионностойких металлов: цинка, хрома, олова, никеля и др. (анодных и катодных покрытий), оксидных пленок (пассивация);

- использование электрохимической (катодной, протектор-ной) защиты;
- введение ингибиторов коррозии в агрессивную среду;

В качестве примера решения задач и правильного оформления результатов наблюдений в отчете о проделанной лабораторной работе разберем коррозию луженого железа.

Пример 8.1. Опишите процессы коррозии луженого железа на воздухе в случае нарушения целостности покрытия.

Решение: луженое железо представляет собой сталь (условно железо), покрытое оловом. При нарушении целостности покрытия (см. рис. 8.3) возникает короткозамкнутый коррозионный ХИТ:

$$Fe \mid O_2;\ H_2O \mid Sn \qquad (8.5)$$

Работа этого ХИТ обуславливает протекание коррозионных процессов.

Из приложения 6 определяем $\varphi^0_{Fe} = -0{,}44\ B$, $\varphi^0_{Sn} = -0{,}14\ B$.

Т.к. $\varphi^0_{Fe} = -0{,}44\ B < \varphi^0_{Sn} = -0{,}14\ B$, то железо будет анодом, на котором будет протекать процесс окисления железа.

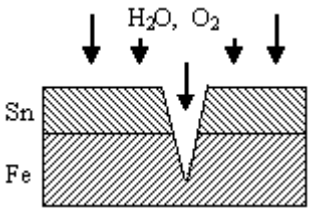


Рис.8.2 Схема коррозии луженого железа

Анод:

$$Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}.$$

Олово будет катодом, на котором идет процесс кислородной деполяризации:

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\bar{e} = 4\,OH^-$$

Суммарное уравнение первичных процессов коррозии луженого железа:

$$2\,Fe + O_2 + 2\,H_2O = 2Fe(OH)_2.$$

Уравнения вторичных процессов, если это не оговорено в условии, можно не приводить.

8.3 *Экспериментальная часть*

Приборы и реактивы: металломикроскоп, образцы стали, оцинкованного и луженого железа, цинк, медь, растворы NaCl, $K_3[Fe(CN)_6]$, фенолфталеина,H_2SO_4, HCl,органический растворитель, индикаторный раствор, абразивная и фильтровальная бумага, установка для определения эквивалента (см. лабораторную работу № 2).

Опыт 8.1. Коррозия металла с кислородной деполяризацией.

Наблюдать и описать работу ХИТ при коррозии стали с кислородной деполяризацией в электролите с pH ≈ 7.

При помощи маталломикроскопа наблюдайте микроструктуру образцов стали Ст3 и нержавеющей стали, схематически зарисуйте их для отчета. Светлые

участки – кристаллы феррита (α–железа) с незначительным количеством растворенного' в нем углерода; темные – перлит – смесь α–железа и цементита(Fe_3C) (рис.8.1).

Очистить одну сторону стальной пластинки (размером примерно 30 х 60 *мм*) абразивной бумагой, обезжирить органическим растворителем и вытереть фильтровальной бумагой, плотно наложить полоску фильтровальной бумаги обильно смоченной индикаторным раствором. Через 5…10 минут снять бумагу и по появившимся цветным (розовым, синим) точкам сделать обоснованный вывод о работе короткозамкнутых коррозионных ХИТ. **Высушенную бумажку вклеить в отчет**. Указать катодные и анодные участки. Составить схему ХИТ и написать уравнения реакций катодного и анодного процессов, Зарисовать схему процесса и коррозии стали Ст3, протекающей с кислородной деполяризацией. Написать уравнения возможных вторичных реакций.

Опыт 8.2 Коррозия металла с водородной деполяризацией.

Коррозия цинка в растворе кислоты pH < 7. Налить в пробирку приблизительно 5 $см^3$ раствора HCl, опустить в нее кусочек цинка. Что наблюдается? Записать уравнение реакции в молекулярном и сокращенном видах. Медную проволоку зачистить абразивной бумагой, промыть водой. Опустить ее в раствор соляной кислоты, не дотрагиваясь до кусочка цинка. Наблюдается ли выделение водорода на меди? Если нет, то почему? Прикоснуться медной проволокой к

кусочку цинка. Что наблюдается теперь? Описать и обосновать наблюдаемое явление, учитывая, что между цинком и медью в растворе кислоты начинает работать короткозамкнутый ХИТ (какой?). Написать уравнения реакций на катоде и аноде. Что в этом случае является деполяризатором? Какова роль меди при коррозии цинка в ее присутствии? Вычислить ЭДС коррозионной пары цинка - водорода в растворе с.pH = 1.

Опыт 8.3. Защита стали от коррозии при помощи анодного и катодного покрытий.

В две пробирки до половины объема налить воды и добавить 4…6 капель раствора H_2SO_4, примерно 1 *см*^{3} индикаторного раствора и перемешать. В одну пробирку опустить образец железа, покрытого цинком (оцинкованное железо), а в другую – покрытого оловом (луженое железо – белая жесть). Изменится ли окраска растворов через 1…3 *мин*? Дать объяснение.

Вынуть образцы, промыть водой, обтереть фильтровальной бумагой, Резцом (режущий инструмент для токарной обработки металла) снять цинковое и оловянное покрытия (сделать борозды длиной 10…15 *мм*) в снова опустить в пробирки. Изменится ли окраска растворов через 1…3 *мин*.? Дать объяснение.

Составить схемы образовавшихся коррозионных ХИТ.

Написать уравнения электродных реакций в короткозамкнутых элементах цинк – железо, железо – олово. Зарисовать схемы работы этих элементов и указать перемещение электронов.

Опыт 8.4. Протекторный способ защиты стали от коррозии.

Тщательно зачистить абразивной бумагой два стальных образца и один из цинка, обезжирить органическим растворителем, вытереть фильтровальной бумагой. К одному из стальных образцов при помощи 2-х резиновых колец прикрепить образец (гранулу) из цинка.

В две пробирки до половины объема налить раствор хлорида натрия массовой долей 3 % (этот раствор по коррозионной агрессивности близок к морской воде), добавить 1 $см^3$ индикаторного раствора и перемешать. Опустить в эти пробирки подготовленные образцы и поставить в штатив. По истечении 20…30 мин. наблюдать изменение окраски в пробирках. Составить схемы коррозионных ХИТ и написать уравнения электродных реакций. Сформулируйте принцип действия протекторной защиты. Опишите кратко практическое применение протекторной защиты в судостроении и при эксплуатации судов.

Опыт 8.5 Ингибировании окружающей среды

Оценка действия ингибитора (ингибирующий эффект) проводится по изменению скорости коррозии в отсутствии и присутствии ингибитора в коррозионной среде. В данной работе скорость коррозии определяется по объему выделившегося в единицу времени с единицы поверхности металла в установке

предназначенной для определения эквивалента металла (см. лабораторную работу 2).

Получите у лаборанта образец металла и определите площадь его поверхности (площадью торцевых граней можно пренебречь). Тщательно обезжирите образец. В одно из колен двурогой насадки поместите образец металла, а в другой – налейте кислоты. Соберите установку и проверьте ее герметичность. Замерьте объем водорода, выделившийся за определенный промежуток (3…5 *мин*) времени, который **необходимо измерить с точностью до секунды**.

Разберите установку и промойте насадку и образец металла. Повторите опыт, используя в этом случае кислоту с растворенным в ней ингибитором.

Скорость коррозии определяется по формуле:

$$u = V/(S \cdot \tau), \qquad \textbf{(8.6)}$$

где u – скорость коррозии, *мл*/(*м*^{2}·*с*);

V – объем выделившегося водорода, *мл*;

S – площадь поверхности образца металла, *м*^{2};

τ – время опыта, *с*.

Рассчитайте эффект ингибирования:

$$I = \frac{u_o - u_1}{u_0} \cdot 100\,\%, \qquad \textbf{(8.7)}$$

где I – эффект ингибирования;

u_0 – скорость коррозии без ингибитора;

u_1 – скорость коррозии с ингибитором.

8.6 Задачи

1. Обоснуйте связь между коррозией материалов и загрязнением окружающей среды.

2. Объясните роль анодной и катодной составляющих коррозионного процесса.

3. Приведите примеры наиболее важных деполяразаторов коррозионного процессов.

4. Железо покрыто никелем. Какие процессы будут протекать на электродах при электрохимической коррозии в нейтральной среде?

5. Какие из используемых гальванических покрытий могут обеспечить электрохимическую защиту стали?

Лабораторная работа №9
Основные классы органических соединений

Цель работы: ознакомиться с классификацией органических соединений; сравнить химические свойства предельных, непредельных и ароматических углеводородов; приобрести навыки работы со справочной литературой.

Вопросы для подготовки к собеседованию

1. Что изучает органическая химия
2. Каковы особенности органических соединений по сравнению с неорганическими?
3. Объясните понятия «изомеры», «гомологи» «гомологический ряд», «гомологическая разность». Приведите примеры.
4. Как классифицируют органические вещества по строению углеродного скелета?
5. Дайте определение и охарактеризуйте основные типы ациклических органических веществ. Приведите примеры.
6. Дайте определение и охарактеризуйте основные типы циклических органических веществ. Приведите примеры.
7. Как классифицируют органические вещества по функциональным группам?
8. Приведите примеры органических соединений с несколькими функциональными группами.

9. По заданию преподавателя определите класс органического соединения (задания на карточках).

Теоретическая часть

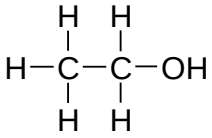
Органическая химия – раздел химии, изучающий соединения углерода.

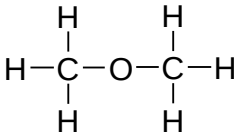
Органические соединения кроме углерода чаще всего содержат элементы водород, кислород, азот, реже - серу, фосфор, галогены и некоторые металлы. По сравнению с неорганическими соединениями, органические обладают рядом отличительных особенностей:

1. они многочисленны, т.к. атомы углерода способны соединяться в цепи и кольца, образуя разнообразные соединения;
2. органические вещества являются неэлектролитами, т. к. связь в их молекулах ковалентная;
3. соединения, содержащие С–С одинарные связи, не взаимодействуют между собой (или с большим трудом);
4. при 400˚–600˚С полностью разлагаются или обугливаются, в присутствии кислорода сгорают до CO_2 и H_2O.

Свойства органических соединений зависят не только от состава, но и от порядка соединения атомов в молекуле. Вещества, имеющие одинаковый состав, молекулярную массу, но различное строение молекул, соответственно разные свойства, называются ***изомерами***. Ниже приведены структурные формулы

этилового спирта и диметилового эфира. Эти вещества являются изомерами





этиловый спирт диметиловый эфир

Среди органических соединений выделяют также группы веществ, сходных по химическим свойствам, состав которых отличается на группу CH_2. Такие вещества называют ***гомологами***. Группа CH_2 называется ***гомологической разностью***, а гомологи, расположенные по мере увеличения относительной молекулярной массы образуют ***гомологический ряд***. Примером гомологического ряда является ряд алканов (предельных углеводородов). Простейшим представителем этого ряда является метан CH_4. Гомологи метана – это этан C_2H_6, пропан C_3H_8, бутан C_4H_{10} и т.д.

Классификации органических соединений

I Классификация органических соединений по строению углеводородного скелета приведена на схеме 1. Ниже, в соответствии с нумерацией в схеме, даны определения,

приведены примеры и рассмотрены основные химические свойства соединений.

Схема 1

Классификация органических соединений по строению углеводородного скелета

Органические соединения

1. ациклические

1.1 предельные (насыщенные)

1.2 непредельные ненасыщенные

1.2.1 алкены

1.2.2 алкадиены

1.2.3 алкины

2. циклические

2.1 карбоциклические

2.1.1 насыщенные

2.1.2 ненасыщенные

2.1.3 ароматические

2.2 гетероциклические

1. Ациклические углеводороды (парафины) – вещества с открытой цепью углеродных атомов, которая может быть прямой и разветвленной.

1.1 Предельные углеводороды (алканы) [C_nH_{2n+2}] – соединения, в которых атомы углерода связаны одинарной С-С связью.

CH_4 – метан
C_2H_6 – этан
C_3H_8 – пропан
C_4H_{10} – бутан
} Газы

C_5H_{12} – пентан
C_6H_{14} – гексан
C_7H_{16} – гептан
C_8H_{18} – октан
C_9H_{20} – нонан
$C_{10}H_{22}$ – декан
} Жидкости

с C_{16} – твердые вещества

Для предельных углеводородов характерны реакции замещения.

1.2 Непредельные углеводороды – вещества, молекулы которых содержат двойные или тройные связи между атомами углерода.

1.2.1 Алкены [C_nH_{2n}] – содержат одну двойную «=» связь.

$H_2C{=}CH_2$ – этен
$H_2C{=}CH{–}CH_3$ – пропен
$H_2C{=}CH{–}CH_2{–}CH_3$ – бутен
$H_2C{=}CH{–}CH_2{–}CH_2{–}CH_3$ – пентен

1.2.2 Алкадиены [C_nH_{2n-2}] – содержат две двойные «=» связи.

$H_2C{=}C{=}CH_2$ – пропадиен
$H_2C{=}CH{–}CH{=}CH_2$ – 1,3-бутадиен
$H_2C{=}CH{–}CH_2{–}CH{=}CH_2$ – 1,4-пентадиен

Для алкенов и алкадиенов характерны реакции присоединения по двойной связи.

1.2.3 Алкины [C_nH_{2n-2}]– содержат одну тройную «≡» связь.

$HC{\equiv}CH$ – этин

$HC{\equiv}C{-}CH_3$ – пропин

$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ – бутин-1

$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ –бутин-2

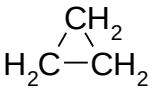
Для алкинов характерны реакции:

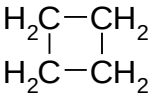
- присоединения
- замещения атомов водорода при тройной связи
- окисления – восстановления
- поликонденсации.

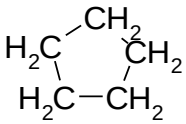
2. Циклические соединения состоят из цепей, замкнутых в кольцо.

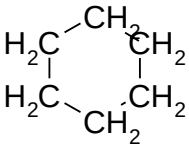
2.1 Карбоциклические соединения состоят из замкнутых в кольцо углеродных цепей.

2.1.1 Насыщенные карбоциклические соединения имеют общую формулу [C_nH_{2n}] и не содержат кратных связей.



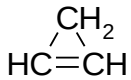




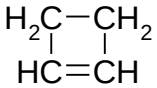


циклопропан циклобутан
циклопентан циклогексан

2.1.2 Ненасыщенные углеводороды – соединения, цикл которых содержит одну или несколько кратных связей.



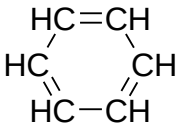
циклопропен



циклобутен

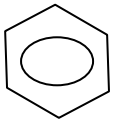
2.1.3 Ароматические углеводороды – соединения, в молекулах которых имеется ядро бензола – группа атомов с особым характером связи.

Гомологический ряд бензола имеет общую формулу C_nH_{2n-6}.

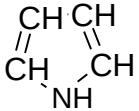


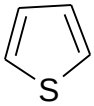
бензол

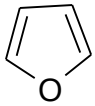
или

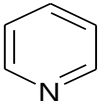


2.2 Гетероциклические соединения – вещества, в состав которых кроме атомов углерода входят другие элементы O, S, N, P и т. д.









пиррол тиофен фуран пиридин

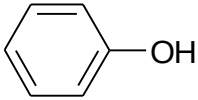
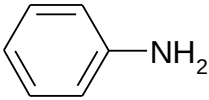
II Классификация органических соединений по функциональным группам.

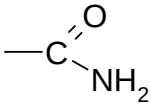
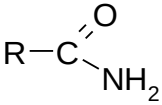
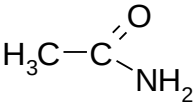
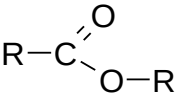
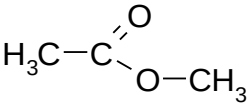
В данной классификации соединения рассматриваются, как производные углеводородов, образованные замещением одного или нескольких атомов водорода на другие атомы или группы атомов. Основные типы функциональных групп приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1

Классификация органических соединений по функциональным группам

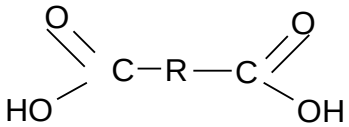
Функциональная группа	Название группы	Класс соединения (общая формула)	Пример
–Hal (–F, –Cl, –Br, –J)	Галоген	галогенопроизводные углеводороды R–Hal	H_3C-Cl хлорметан хлористый метан
–OH	Гидроксил	спирты	H_3C-OH

		$R-OH$	метанол метиловый спирт
		фенолы	 фенол
$>C=O$	Карбонил	альдегиды $R-C(=O)-H$	$H_3C-C(=O)-H$ Этаналь
		кетоны $R-C(=O)-R$	$H_3C-C(=O)-CH_3$ диметиловый кетон ацетон
$-C(=O)-OH$	Карбоксил	карбоновые кислоты $R-C(=O)-OH$	$H_3C-C(=O)-OH$ этановая кислота уксусная кислота
$-NO_2$	Нитрогруппа	нитросоединения $R-NO_2$	H_3C-NO_2 нитрометан
$-NO$	нитрозогруппа	нитрозосоединения $R-NO$	
$-NH_2$	Аминогруппа	амины $R-NH_2$	 Анилин

	Амидогруппа	амиды кислот 	 амид уксусной кислоты
$–SO_2OH$	сульфогруппа	меркаптаны $R–SO_2OH$	
–SH	меркаптогруппа	простые эфиры R—SH	
–O–	Эфиры	простые эфиры R—O—R	$H_3C—O—CH_3$ диметиловый эфир
		сложные эфиры 	 Метилацетат

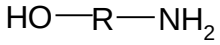
Существуют соединения с несколькими функциональными группами:
– одинаковыми

– двухатомные спирты

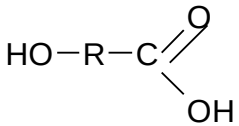


– двухосновные кислоты

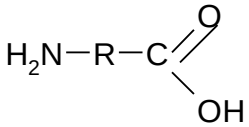
– различными



– аминоспирты



– спиртокислоты (оксикислоты)



– аминокислоты

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, набор органических веществ, раствор $KMnO_4$ 0,1н; раствор $NaHCO_3$ 1н; раствор брома в воде 3%; пипетки, груши, дистиллированная вода.

Ход опыта. Проведя опыты, заполните таблицу 9.2. Все опыты с органическими веществами необходимо проводить в вытяжном шкафу.

Таблица 9.2

Название вещества	Структурная формула	$T_{кип}$, °С	$T_{пл}$ °С	М, г/моль	Внешний вид (агрегатное состояние, цвет)	ρ, г/мл	Запах	Растворимость в воде	Взаимодействие с	
									$KMnO_4$	Br_2H_2O
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

При заполнении граф 2-7 необходимо воспользоваться справочными данными.

При заполнении графы 6 отмечают агрегатное состояние вещества в чистом виде, цвет вещества.

Определение запаха (графа 8) производиться в вытяжном шкафу с соблюдением всех требований техники безопасности.

Для определения растворимости вещества (графа 9) в пробирку помещают 1,5-2 мл воды и 0,1-1 мл исследуемого органического вещества, тщательно встряхивают. Отмечают растворимость вещества в воде. В случае, если вещество не растворяется, отмечают расположение водного и органического слоев. В выводе поясняют это, сопоставив наблюдения с данными в графе 7.

Взаимодействие с перманганатом калия (графа 10) производят следующим образом: в пробирку помещают 1 мл органического вещества, 1 мл раствора соды, 2 мл

раствора перманганата калия и встряхивают. Отмечают протекание реакции по исчезновению фиолетовой окраски раствора. В случае

протекания реакции в выводе необходимо указать группы и связи способные к окислению.

Взаимодействие с бромной водой проводят следующим образом: в пробирку помещают 1 мл органического вещества, 1,5-2 мл бромной воды и встряхивают. Отмечают обесцвечивание раствора, что свидетельствует о протекании реакции присоединения по кратным связям. Ниже приводят уравнения реакций. При отсутствии обесцвечивания отмечают в каком слое, водном или органическом, находится бром после встряхивания. Объясняют это явление с позиций полярности молекул.

Литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. СПб.: Химия, 2000. – 704 с.

2. Коровин Н.В. Общая химия: Учебник для вузов. – М.: Высш. школа, 1998. – 559 с.

3. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учебное пособие для технических вузов. – М.: Высш. школа, 1984. – 224 с.

4. Глинка Н.Л. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988. – 271 с.

5. Хомченко Г.П. Практикум по общей и органической химии: Учебн. пособие для вузов. – 3-е изд.– М.: Высш. школа, 1996. – 334 с.

6. Стромберг А.Г., Д.П. Семченко Физическая химия: Учебник для вузов.– М.: Высш. школа, 2001. – 527 с.

7. Иконников А.А., Ляпина Н.Ш., Мясникова И.Б. Общая химия. – Н.Новгород: ГОУ ВПО ВГАВТ, 2003. – 58 с.

Приложения

Приложение1

Таблица кислот

Кислота	Формула	Название солей	Качественная сила кислоты в водном растворе
Азотистая	HNO_2	нитриты	слабая
Азотная	HNO_3	нитраты	сильная
Бромистоводородная	HBr	бромиды	сильная
Йодистоводородная	HJ	йодиды	сильная
Кремниевая	H_2SiO_3	силикаты	слабая, в воде не растворима
Марганцевая	$HMnO_4$	перманганаты	сильная
Плавиковая (фтористоводородная)	HF	фториды	слабая
Серная	H_2SO_4	сульфаты	сильная
Сернистая	H_2SO_3	сульфиты	слабая
Сероводородная	H_2S	сульфиды	слабая
Соляная	HCl	хлориды	сильная
Угольная	H_2CO_3	карбонаты	слабая, в воде разлагается на CO_2 и H_2O
Уксусная	CH_3COOH	ацетаты	слабая
Фосфорная	H_3PO_4	фосфаты	средней силы
Хлорная	$HClO_4$	перхлораты	самая сильная
Хромовая	H_2CrO_4	хроматы	сильная
Двухромовая	$H_2Cr_2O_7$	бихроматы	сильная

Приложение2

Амфотерные соединения

Оксид	Название и формула кислотой формулы гидроксида	Название и формула соли, образованной амфотерным гидроксидом и щёлочью (КОН)
BeO	H_2BeO_2 – бериллиевая кислота	K_2BeO_2 –бериллат калия
ZnO	H_2ZnO_2 – цинковая кислота	H_2ZnO_2 –цинкат калия
$Al2O_3$	H_3AlO_2 – ортоалиминиевая кислота H_3AlO_2 –метаалюминиевая кислота	H_3AlO_2 – ортоалюминат калия H_3AlO_2 – метаалюминат калия
SnO	H_2SnO_2 – оловянистая кислота	H_2SnO_2 –станнит калия
PbO	H_2PbO_2 – свинцовистая кислота	H_2PbO_2 –плюмбит калия
$Cr2O_3$	H_3CrO_2 – ортохромистая кислота $HCrO_2$ – метахромистая кислота	H_3CrO_2 –ортохромит калия $HCrO_2$ –метахромит калия
$Sb2O_3$	H_3SbO_3 – ортосурьмянистая кислота $HSbO_2$ – метасурьмянистая кислота	H_3SbO_3 –ортостибит калия $HSbO_2$ –метастибит калия

Приложение 3

Значения энтальпий образования (ΔH_f) и энтропий (S) некоторых веществ при 298 *К* (25 ^0C)

Вещество	ΔH_f *кДж/моль*	S *Дж/(моль · К)*	Вещество	ΔH_f *кДж/моль*	S *Дж/(моль · К)*
$Ag_{(К)}$	0,0	43	$H_2O_{(ЛЕД)}$	–291,9	39
$AgNO_{3(К)}$	–120,7	141	$H_2O_{(Ж)}$	–285,8	70
$BaCO_{3(К)}$	–1202,0	112	$H_2O_{(Г)}$	–241,8	189
$BaO_{(К)}$	–556,6	70	$H_2S_{(Г)}$	–20,2	206
$C_{(АЛМАЗ)}$	1.9	2	$J_{2(Г)}$	62,2	261
$C_{(ГРАФИТ)}$	0,0	6	$MgCO_{3(К)}$	–1096,2	66
$CO_{(Г)}$	–110,5	197	$MgO_{(К)}$	–601,2	27
$CO_{2(Г)}$	–393,5	214	$NH_{3(Г)}$	–46,2	193
$COCl_{2(Г)}$	–223,0	289	$NO_{(Г)}$	90,4	211
$CH_{4(Г)}$	–74,9	186	$NO_{2(Г)}$	33,9	241
$C_2H_{2(Г)}$	226,8	201	$N_{2(Г)}$	0,0	192
$C_2H_{4(Г)}$	52,3	219	$N_2O_{4(Г)}$	9,4	304
$C_2H_{6(Г)}$	–84,7	230	$NaHCO_{3(К)}$	–947,4	102
$C_6H_{6(Ж)}$	49,0	173	$Na_2CO_{3(К)}$	–1129	136
$C_6H_{12(Г)}$	–123,1	298	$O_{2(Г)}$	0,0	205
$Cl_{2(Г)}$	0,0	223	$PCl_{3(Г)}$	–277,0	318
$Fe_{(К)}$	0,0	27	$PCl_{5(Г)}$	–369,5	363
$Fe_2O_{3(К)}$	–822,2	90	$S_{(К)}$	0,0	32
$Fe_3O_{4(К)}$	1117,7	151	$SO_{2(Г)}$	–296,9	248

$HCl_{(Г)}$	–92,3	187	$SO_{3(Г)}$	–395,2	256
$HF_{(Г)}$	–286,6	174	$S_{2(Г)}$	129,1	228
$HJ_{(Г)}$	25,9	206	$ZnO_{(К)}$	–349,0	44
$H_{2(Г)}$	0,0	131	$ZnS_{(К)}$	–201,0	58

Приложение 4

Стандартные электродные потенциалы некоторых процессов в водных растворах при 25 ^0C

Электродный процесс	Потенциал, *В*
$Li - e = Li^+$	–3,01
$K - e = K^+$	–2,92
$Ca - 2e = Ca^{2+}$	–2,87
$Na - e = Na^+$	–2,71
$Mg - 2e = Mg^{2+}$	–2,37
$Al - 3e = Al^{3+}$	–1,65
$Mn - 2e = Mn^{2+}$	–1,18
$H_2 + 2OH^- - 2e = 2H_2O$	**–0,83**
$Zn - 2e = Zn^{2+}$	–0,76
$Cr - 3e = Cr^{3+}$	–0,74
$Fe - 2e = Fe^{2+}$	–0,44
$Cd - 2e = Cd^{2+}$	–0,40
$Co - 2e = Co^{2+}$	–0,28
$Ni - 2e = Ni^{2+}$	–0,25
$Sn - 2e = Sn^{2+}$	–0,14
$Pb - 2e = Pb^{2+}$	–0,13
$H_2 - 2e = 2H^+$	**0,00**
$Cu - 2e = Cu^{2+}$	+0,34
$4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$	**+0,40**
$2J^- - 2e = J_2$	+0,54
$Ag - e = Ag^+$	+0,80
$Hg - 2e = Hg^{2+}$	+0,85
$2Cl^- - 2e = Cl_2$	+1,36*
$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$	**+1,23**
$2SO_4^{2-} - 2e = S_2O_8^{2-}$	+2,05
$NO_3^- - e = ?$	> 2

$CO_3^{2-} - e = ?$	> 2
$PO_4^{3-} - e = ?$	> 2
$2F^- - 2e = F_2$	+2,85

* Из-за явления перенапряжения ионы хлорида окисляются легче, чем вода.

Содержание

Введение
1. Лабораторная работа №1 3
2. Лабораторная работа №2 27
3. Лабораторная работа №3 38
4. Лабораторная работа №4 51
5. Лабораторная работа №5 73
6. Лабораторная работа №6 97
7. Лабораторная работа №7 110
8. Лабораторная работа №8 122
9. Лабораторная работа №9 138

Литература 151
Приложение 1 152
Приложение 2 153
Приложение 3 154
Приложение 4 156

Вопросы к собеседованию по теме лабораторной работы 1
«Основные классы неорганических
соединений и их номенклатура»

1 Что такое простое вещество, сложное вещество?
2 Что такое металл, неметалл?
3 Что такое степень окисления?
4 Генетическая связь между классами неорганических соединений.
5 Понятие оксида. Классификация и свойства оксидов.
6 Понятие гидроксидов. Классификация гидроксидов. Химические свойства оснований.
7 Понятие гидроксидов. Классификация гидроксидов. Химические свойства кислот
8 Понятие гидроксидов. Классификация гидроксидов. Химические свойства амфотерных гидроксидов.
9 Понятие соли. Классификация и способы получения солей.
10 Номенклатура неорганических соединений.

Вопросы к собеседованию по теме лабораторной работы 2
«Свойства растворов электролитов»

1 Какова цель изучения данной темы?
2 Что такое истинные растворы? Назовите их основные признаки и выясните природу их происхождения.
3 Термодинамика процесса растворения веществ, находящихся в различных фазах (кристаллическая, жидкая, газообразная) в жидком растворителе,
4 Основные свойства и законы растворов неэлектролитов.
5 Растворы электролитов. Сила электролитов.
6 Равновесие в растворах. Рассмотрите процессы диссоциации различных электролитов (сильные и слабые, амфотерные гидроксиды, комплексные соединения, труднорастворимые сильные электролиты, вода). Константа диссоциации.
7 Какова роль полярных молекул воды в процессах диссоциации?
8 Водородный показатель (*pH*).
9 Условия протекания ионообменных реакций.
10 Гидролиз. Влияние природы растворенного вещества и различных внешних факторов на гидролиз.
11 Проанализируйте выражение константы гидролиза и объясните ее связь с силой электролита.

Вопросы к собеседованию по теме лабораторной работы 3
«Химическая кинетика»

1 Какова цель изучения данной темы?
2 Что изучает химическая кинетика? Что такое скорость химической реакции и каков механизм ее протекания?
3 В чем сущность закона действия масс? Каков физический смысл константы скорости реакции?
4 Объясните большое возрастание скорости реакции при незначительном увеличении температуры.
5 Какая величина определяет скорость химической реакции? Почему? Что такое энергия активации? Энергетическая диаграмма реакции.

6 В чем сущность теории "активированного комплекса"? Объясните на ее основе действие катализатора.
7 Как протекают гетерогенные процессы? Приведите примеры таких процессов. Каков их механизм?
8 Какова скорость протекания ионных реакций, реакций между ковалентными молекулами? Ответ обоснуйте.
9 Как протекают химические реакции?
10 Радикально-цепные реакции и их роль в природе и технике.
11 Объясните сущность понятий "химическое равновесие", "обратимые реакция".
12 Что такое константа равновесия, каков ее физический смысл?
13 Дайте характеристику основных признаков химического равновесия.
14 Объясните термин "смещение химического равновесия". Можно ли прогнозировать направление и глубину смещения этого равновесия? Каким образом?
15 Рассмотрите возможности управления химическим процессом. Каков смысл и значение принципа Ле-Шателье?
16 Рассмотрите влияние различных факторов (концентрация, температура, давление) на смещение химического равновесия.
17 Как определить выход продукта реакции?
18 Насколько полно протекают химические реакции и как объяснить максимальный выход продуктов?

Вопросы к собеседованию по теме лабораторной работы 4
«Коррозия и защита металлов»

1 Что такое коррозия? Экономическое и социальное значение коррозии.
2 Объясните самопроизвольность процесса коррозии.
3 Химическая коррозия и способы защиты.
4 Электрохимическая коррозия. В чем ее универсальность?
5 В чем сущность процесса деполяризации? Основные деполяризаторы.
6 Рассмотрите механизм протекания процесса коррозии стали.
7 Объясните влияние различных факторов на скорость коррозии металлов.
8 Основные методы борьбы с коррозией.
9 Что такое анодные и катодные покрытия?
10 Протекторная защита металлов от коррозии.
11 Катодная защита металлов от коррозии.

Вопросы к собеседованию по теме 1
«Основные классы неорганических
соединений и их номенклатура»

11 Что такое простое вещество, сложное вещество?
12 Что такое металл, неметалл?
13 Что такое степень окисления?
14 Генетическая связь между классами неорганических соединений.
15 Понятие оксида. Классификация и свойства оксидов.
16 Понятие гидроксидов. Классификация гидроксидов. Химические свойства оснований.
17 Понятие гидроксидов. Классификация гидроксидов. Химические свойства кислот
18 Понятие гидроксидов. Классификация гидроксидов. Химические свойства амфотерных гидроксидов.

19 Понятие соли. Классификация и способы получения солей.
20 Номенклатура неорганических соединений.

Вопросы к собеседованию по теме 2
«Свойства растворов электролитов»

12 Какова цель изучения данной темы?
13 Что такое истинные растворы? Назовите их основные признаки и выясните природу их происхождения.
14 Термодинамика процесса растворения веществ, находящихся в различных фазах (кристаллическая, жидкая, газообразная) в жидком растворителе,
15 Основные свойства и законы растворов неэлектролитов.
16 Растворы электролитов. Сила электролитов.
17 Равновесие в растворах. Рассмотрите процессы диссоциации различных электролитов (сильные и слабые, амфотерные гидроксиды, комплексные соединения, труднорастворимые сильные электролиты, вода). Константа диссоциации.
18 Какова роль полярных молекул воды в процессах диссоциации?
19 Водородный показатель (*pH*).
20 Условия протекания ионообменных реакций.
21 Гидролиз. Влияние природы растворенного вещества и различных внешних факторов на гидролиз.
22 Проанализируйте выражение константы гидролиза и объясните ее связь с силой электролита.

Вопросы к собеседованию по теме 3
«Химическая кинетика»

19 Какова цель изучения данной темы?
20 Что изучает химическая кинетика? Что такое скорость химической реакции и каков механизм ее протекания?
21 В чем сущность закона действия масс? Каков физический смысл константы скорости реакции?
22 Объясните большое возрастание скорости реакции при незначительном увеличении температуры.
23 Какая величина определяет скорость химической реакции? Почему? Что такое энергия активации? Энергетическая диаграмма реакции.
24 В чем сущность теории "активированного комплекса"? Объясните на ее основе действие катализатора.
25 Как протекают гетерогенные процессы? Приведите примеры таких процессов. Каков их механизм?
26 Какова скорость протекания ионных реакций, реакций между ковалентными молекулами? Ответ обоснуйте.
27 Как протекают химические реакции?
28 Радикально-цепные реакции и их роль в природе и технике.
29 Объясните сущность понятий "химическое равновесие", "обратимые реакция".
30 Что такое константа равновесия, каков ее физический смысл?
31 Дайте характеристику основных признаков химического равновесия.
32 Объясните термин "смещение химического равновесия". Можно ли прогнозировать направление и глубину смещения этого равновесия? Каким образом?
33 Рассмотрите возможности управления химическим процессом. Каков смысл и значение принципа Ле-Шателье?
34 Рассмотрите влияние различных факторов (концентрация, температура, давление) на смещение химического равновесия.

35 Как определить выход продукта реакции?
36 Насколько полно протекают химические реакции и как объяснить максимальный выход продуктов?

Вопросы к собеседованию по теме 4
«Коррозия и защита металлов»

12 Что такое коррозия? Экономическое и социальное значение коррозии.
13 Объясните самопроизвольность процесса коррозии.
14 Химическая коррозия и способы защиты.
15 Электрохимическая коррозия. В чем ее универсальность?
16 В чем сущность процесса деполяризации? Основные деполяризаторы.
17 Рассмотрите механизм протекания процесса коррозии стали.
18 Объясните влияние различных факторов на скорость коррозии металлов.
19 Основные методы борьбы с коррозией.
20 Что такое анодные и катодные покрытия?
21 Протекторная защита металлов от коррозии.
22 Катодная защита металлов от коррозии.

Вопросы к зачету

1. Основные понятия химии; атом, молекула, вещество, моль, эквивалент.
2. Основные законы химии: закон сохранения массы, закон постоянства состава вещества.
3. Моль. Закон Авогадро. Мольный объем газа. Молярная масса.
4. Понятие эквивалент, эквивалентные массы сложных веществ, закон эквивалентов.
5. Периодический закон и периодическая система Д.И.Менделеева.
6. Строение атома и периодический закон Д.И.Менделеева.
7. Электронная структура атома. Правила Клечковского, принцип Паули, правило Гунда.
8. Основные классы неорганических и органических соединений.
9. Основные понятия химической термодинамики: термодинамическая система, энергия, теплота, работа.
10. Функции состояния, направление химических процессов.
11. Скорость химических процессов. Зависимость скорости реакции от внешних факторов.
12. Химическое равновесие. Управление химическим процессом (Принцип Ле-Шателье - Брауна).
13. Понятие о растворах. Способы выражения количественного состава растворов.

14. Теория электролитической диссоциации.
15. Гидролиз солей.
16. Основные понятия теории окислительно-восстановительных процессов.
17. Окислительно-восстановительные реакции. Метод электронного баланса.
18. Электродные потенциалы.
19. Химические источники тока.
20. Электролиз. Законы электролиза.
21. Коррозия и защита металлов.

Список задач

1. Докажите амфотерность $Cr(OH)_3$. Уравнения реакций приведите в молекулярном, полном ионно-молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.
2. Докажите амфотерность $Sb(OH)_3$. Уравнения реакций приведите в молекулярном, полном ионно-молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.
3. Докажите амфотерность $Sn(OH)_2$. Уравнения реакций приведите в молекулярном, полном ионно-молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.
4. Докажите амфотерность $Al(OH)_3$. Уравнения реакций приведите в молекулярном, полном ионно-молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.
5. Докажите амфотерность $Zn(OH)_2$. Уравнения реакций приведите в молекулярном, полном ионно-молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.
6. Докажите амфотерность $Be(OH)_2$ Уравнения реакций приведите в молекулярном, полном ионно-молекулярном и кратком ионно-молекулярном виде.
7. Приведите структуру электронной оболочки элемента № 20. На основании электронной структуры определите положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева (период, группа, подгруппа). К какому семейству относится элемент (s, p, d, f)? Предскажите возможные валентности элемента.
8. Приведите структуру электронной оболочки элемента № 16. На основании электронной структуры определите положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева

(период, группа, подгруппа). К какому семейству относится элемент (s, p, d, f)? Предскажите возможные валентности элемента.

9. Приведите структуру электронной оболочки элемента № 15. На основании электронной структуры определите положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева (период, группа, подгруппа). К какому семейству относится элемент (s, p, d, f)? Предскажите возможные валентности элемента.
10. Приведите структуру электронной оболочки элемента № 17. На основании электронной структуры определите положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева (период, группа, подгруппа). К какому семейству относится элемент (s, p, d, f)? Предскажите возможные валентности элемента.
11. Приведите структуру электронной оболочки элемента № 30. На основании электронной структуры определите положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева (период, группа, подгруппа). К какому семейству относится элемент (s, p, d, f)? Предскажите возможные валентности элемента.
12. Приведите структуру электронной оболочки элемента № 9. На основании электронной структуры определите положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева (период, группа, подгруппа). К какому семейству относится элемент (s, p, d, f)? Предскажите возможные валентности элемента.
13. Приведите структуру электронной оболочки элемента № 22. На основании электронной структуры определите положение элемента в периодической системе Д.И. Менделеева (период, группа, подгруппа). К какому семейству относится элемент (s, p, d, f)? Предскажите возможные валентности элемента.
14. Как изменится скорость реакции при уменьшении температуры на 30ºС, если температурный коэффициент равен 3?
15. Как изменится скорость реакции при понижении температуры от 70 до 30ºС, если температурный коэффициент равен 3?
16. Чему равен температурный коэффициент, если при повышении температуры на 30 ºС, скорость реакции изменилась в 27 раз?
17. Чему равен температурный коэффициент, если при понижении температуры на 30ºС, скорость реакции изменилась в 27 раз?
18. Как измениться скорость реакции $2H_2S_{(г)} + 3\ O_{2(г)} = 2SO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$, если уменьшить концентрацию кислорода в 2 раза?
19. Как изменится скорость химической реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ при увеличении объема в 3 раза?
20. Как необходимо изменить а) давление, б) концентрации веществ, чтобы сдвинуть равновесие реакции $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$ влево?
21. Какими способами можно повысить выход SO_3 в реакции $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$?
22. Возможно ли получение ацетилена по реакции $2CH_4=C_2H_2+3H_2$ при температуре 25 ºС?
23. Возможно ли получение ацетилена по реакции $2C_{(графит)}+ H_2=C_2H_2$ при температуре 1000К?
24. Рассчитайте ΔG для процесса $CO+ Cl_2 \rightarrow COCl_2$ при Т= 2000К. Возможно ли самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении при данной температуре?
25. Рассчитайте ΔG для процесса $C_{(т)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)}+ H_{2(г}$ при Т= 298 К. Возможно ли самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении при данной температуре?
26. Определите температуру, при которой процесс $2SO_2+ O_2 = 2SO_3$ находится в равновесии.
27. Опишите работу и рассчитайте ЭДС гальванического элемента $Zn/ZnSO_4//CdSO_4/Cd$, если концентрация ионов цинка составляет 1моль/л, а ионов кадмия 0,1 моль/л.
28. Опишите работу и рассчитайте ЭДС гальванического элемента, собранного по схеме: $Pb/Pb(NO_3)_2//Ni(NO_3)_2/Ni$, если концентрации ионов никеля и свинца в растворе составляет 0,01 моль/л.
29. Опишите коррозионный химический источник тока, образующийся при коррозии углеродистой стали во влажной атмосфере.
30. Опишите процессы коррозии оцинкованного железа при нарушении целостности покрытия в слабокислой среде.

31. Опишите процессы, протекающие в морской воде с изделием из стали, защищенным цинковым протектором.
32. Подберите анодное покрытие для изделия из стали. Какие процессы протекают с изделием в влажной атмосфере при нарушении целостности покрытия?
33. Опишите процессы коррозии железа с примесью цинка в слабощелочной среде.
34. Опишите процессы коррозии железа с примесью олова в растворе кислоты с pH=5.
35. Как протекают процессы коррозии луженого железа при нарушении целостности покрытия в слабокислой среде?

Темы рефератов
«Химические свойства материалов, применяемых в судостроении»

1. физические и химические свойства материала (группы материалов)
2. Промышленное получение материала
3. Применение материала в судостроении.

Тема реферата выбирается по согласованию с преподавателем из списка:

1. Свойства металлов.
2. Железо и его сплавы.
3. Сплавы, применяемые в судостроении.
4. Важнейшие неорганические кислоты и их применение.
5. Получение и свойства ацетилена, его применение в судостроении.
6. Свойства полимеров, применяемых в судостроении.
7. Методы получения полимеров.
8. Полимеры на основе производных этилена.
9. Полиакрилаты и полиэфиры.
10. Эпоксидные смолы.
11. Получение стеклопластиков и их применение в судостроении.
12. Судовые лакокрасочные покрытия.
13. Технологические материалы, применяемые в судостроении.

Физико-химические методы анализа»

1. **Понятия: аналитический сигнал, качественный и количественный анализ.**
2. **Классификация методов количественного анализа**
3. **Краткая характеристика физико-химического метода анализа (по заданию преподавателя):**

1) Газовая хроматография
2) Жидкостная хроматография
3) Детекторы для хроматографии
4) Атомно-эмиссионная спектрометрия
5) Атомно-абсорбционная спектрометрия
6) Эмиссионная молекулярная спектрометрия
7) Абсорбционная спектрометрия
8) Масс-спектрометрия
9) Оптические методы анализа: фотометрия, поляриметрия, рефрактометрия, турбидиметрия и нефелометрия
10) Электрохимические методы анализа: кондуктометрия, потенциометрия, кулонометрия.
11) Электрохимические методы анализа: вольтамперометрия, амперометрия

Вопросы к собеседованию (зачет)

1. Основные понятия химии; атом, молекула, вещество, моль, эквивалент.
2. Основные законы химии: закон сохранения массы, закон постоянства состава вещества.
3. Моль. Закон Авогадро. Мольный объем газа. Молярная масса.
4. Понятие эквивалент, эквивалентные массы сложных веществ, закон эквивалентов.
5. Периодический закон и периодическая система Д.И.Менделеева.
6. Строение атома и периодический закон Д.И.Менделеева.
7. Электронная структура атома. Правила Клечковского, принцип Паули, правило Гунда.
8. Основные классы неорганических и органических соединений.
9. Основные понятия химической термодинамики: термодинамическая система, энергия, теплота, работа.
10. Функции состояния, направление химических процессов.
11. Скорость химических процессов. Зависимость скорости реакции от внешних факторов.
12. Химическое равновесие. Управление химическим процессом (Принцип Ле-Шателье - Брауна).
13. Понятие о растворах. Способы выражения количественного состава растворов.
14. Теория электролитической диссоциации.
15. Гидролиз солей.
16. Основные понятия теории окислительно-восстановительных процессов.

17. Окислительно-восстановительные реакции. Метод электронного баланса.
18. Электродные потенциалы.
19. Химические источники тока.
20. Электролиз. Законы электролиза.
21. Коррозия и защита металлов.